

# Poškodzovanie biomateriálov koróziou

Peter Palček

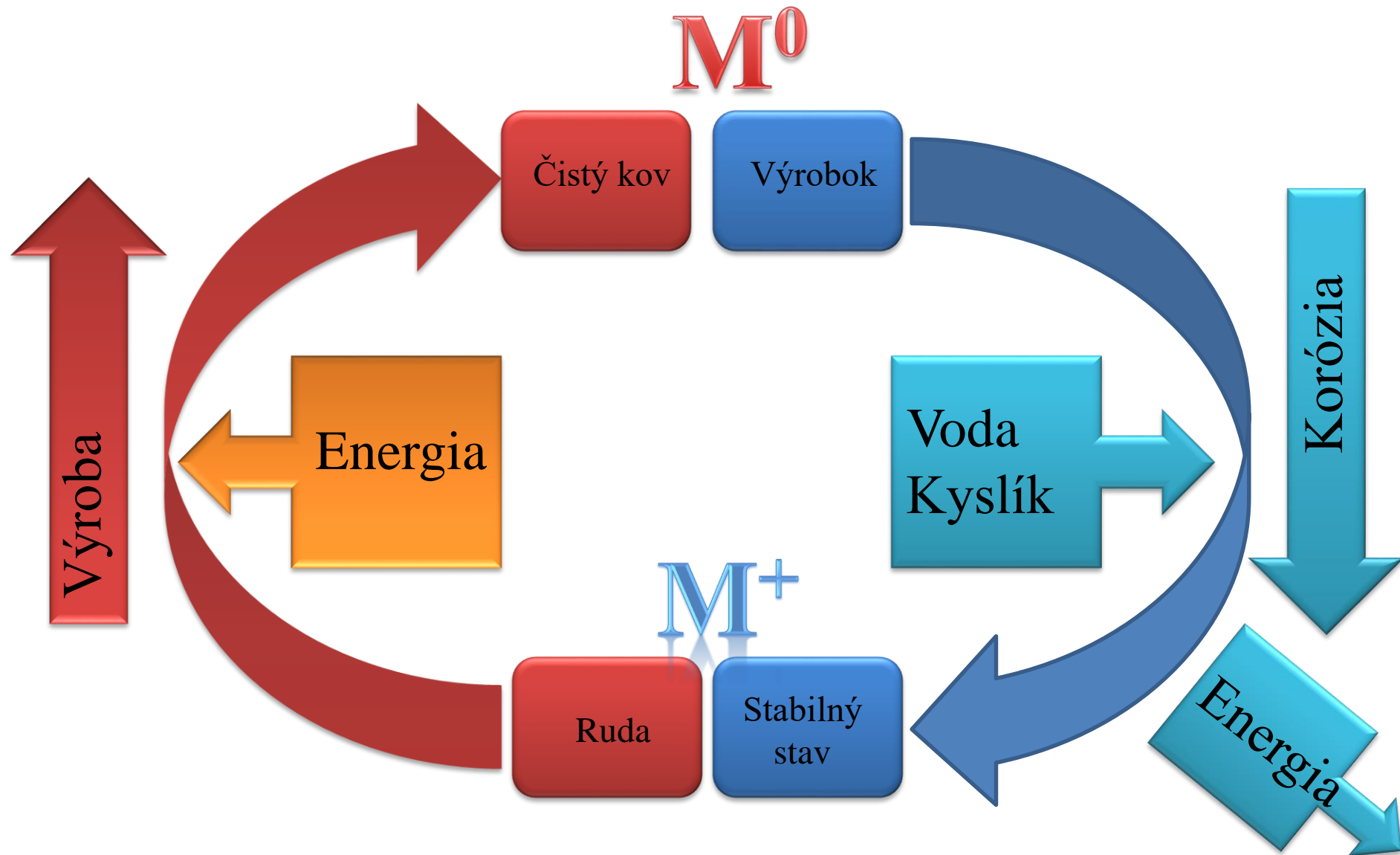
Katedra materiálového inžinierstva



# Definícia korózie

- Korózia je fyzikálno – chemická reakcia medzi materiálom a prostredím.
- Jej výsledkom je trvalá chemická zmena materiálu, ktorý tým výrazne mení svoje chemické, fyzikálne aj mechanické vlastnosti.
- *Korózia je reakcia prírody na činnosť človeka*

*Energetická bilancia prechodu kovu  
z metastabilného stavu do stavu stabilného*



# Faktory ovplyvňujúce rýchlosť korózneho procesu

Chemické zloženie kovu a jeho štruktúrny stav



Teplota



Chemické zloženie prostredia



Tlak



Prítomnosť žiarenia

# Rozdelenie korózie

## **Chemická korózia**

elektricky nevodivých prostrediach

oxidácia kovov pri vysokých teplotách

korózia plastov v rôznych prostrediach

korózia kovov v kvapalinách neelektrolytoch

## **Elektrochemická korózia**

elektricky vodivých prostrediach

korózia kovov v elektrolytoch,

korózia kovov vo vode,

korózia kovov v pôde,

korózia kovov v atmosfére

# Chemická korózia kovov

- Najrozšírenejšia: Korózia kovov v plynnom prostredí
- Vznik chemickej zlúčeniny
- Základná korózna zložka  $\Leftrightarrow$  vzdušný kyslík  $O_2$

Všeobecný vzorec oxidu je  $Me_mO_n$ , kde M je prvok a m,n sú koeficienty (prirodzené čísla), vyjadrujúce počty atómov vo vzorci



*lineárnu ( reťazcovú )* : HgO, SnO<sub>2</sub> , SeO<sub>2</sub> , CrO<sub>3</sub> , ...

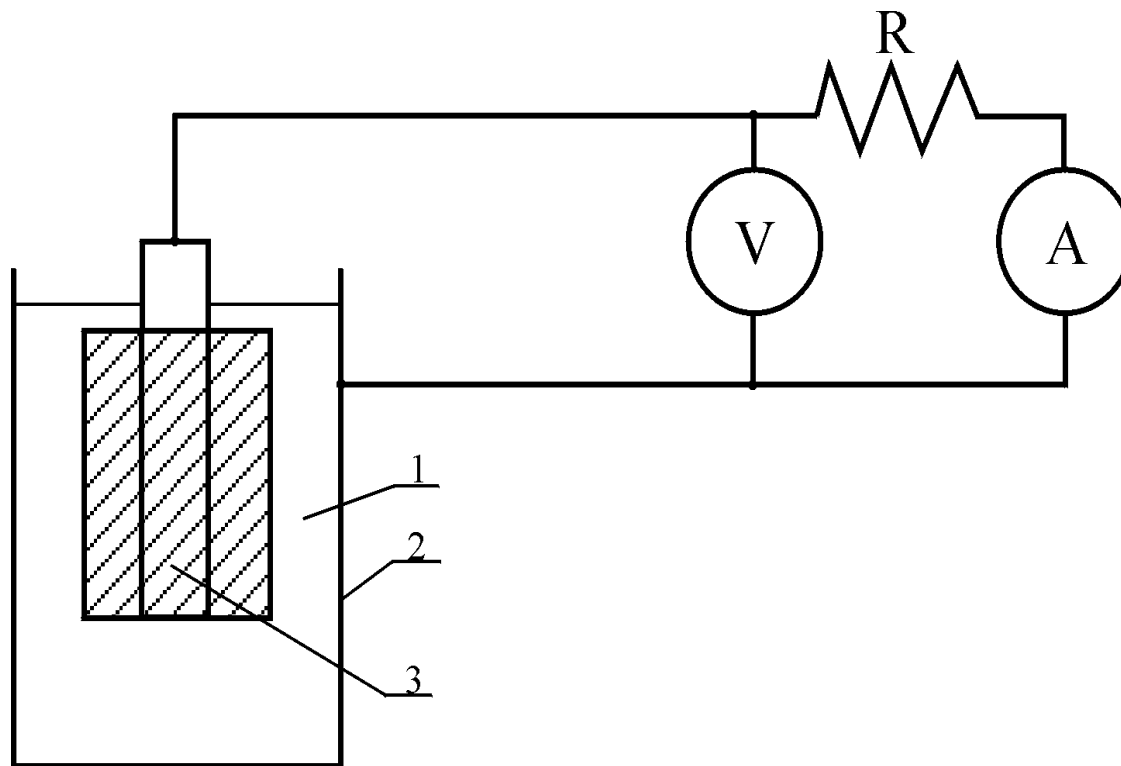
*vrstevnatú* : SnO , PbO , MoO<sub>3</sub> , ...

*priestorovú* : **Cu<sub>2</sub>O**, **Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **CuO<sub>2</sub>**, **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** , **TiO<sub>2</sub>** , **SiO<sub>2</sub>** , WO<sub>3</sub> , BeO, ZnO , B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , MnO<sub>2</sub> , GeO<sub>2</sub> , SnO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub> , UO<sub>2</sub> , OsO<sub>2</sub> , **FeO**, **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** , **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Ag<sub>2</sub>O.

Zafír, rubín, leukozafír

Ruženín

# Elektrochemická korózia



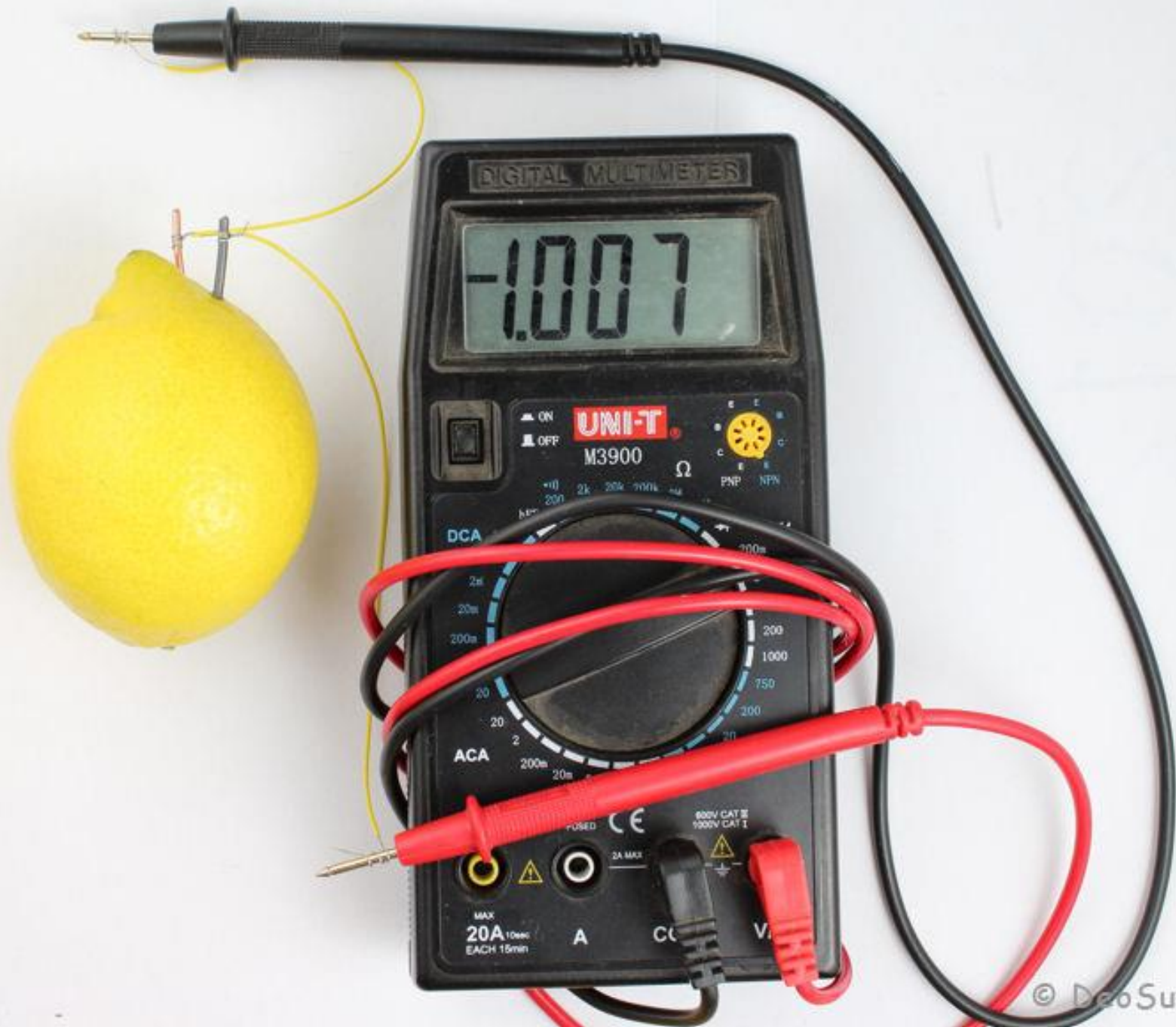
1 – elektrolyt

2 – Zn elektróda

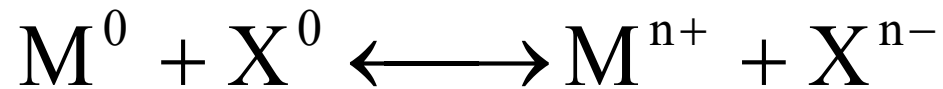
3 – oxidačné činidlo







# Termodynamika korózie



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_{X^{n-}}}$$

- $\Delta G > 0$       systém prácu prijíma - dej nie je spontánny
- $\Delta G < 0$       systém prácu vykonáva - dej prebieha spontánne
- $\Delta G = 0$       systém je v stave termodynamickkej rovnováhy

# Korózna odolnosť biomateriálov

Pre kovové materiály je typické, že v prostredí solí a pri relatívne vysokých teplotách sú náchylné ku koróznemu napadnutiu.

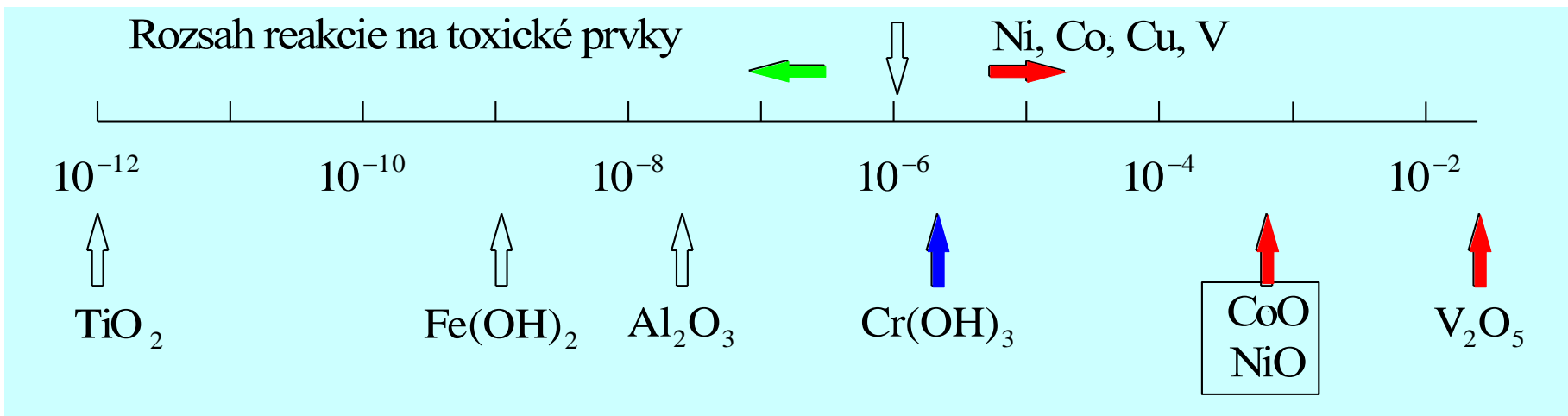
Prostredie ľudského organizmu je takisto pomerne agresívne a prebiehajú tu niektoré elektrochemické reakcie, ktorých dôsledkom je vznik korózných produktov.

O tom, či ide o toxicitu alebo nie, nerozhoduje len druh korózných splodín (produktov oxidácie) a ich stabilita v bioprostredí, ale rozhodujúcim spôsobom aj ich koncentrácia.

Ak je rozpustnosť korózných produktov v prostredí nižšia ako je hranica toxicity, materiál je biokompatibilný.

# Rozpustnosť oxidov a hydroxidov najdôležitejších kovových prvkov

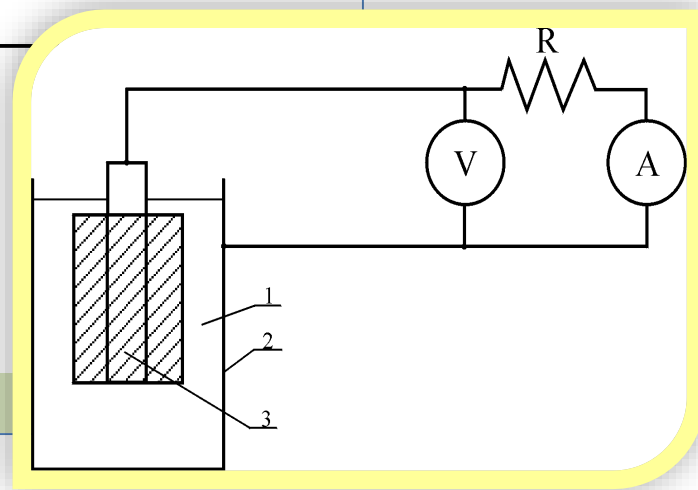
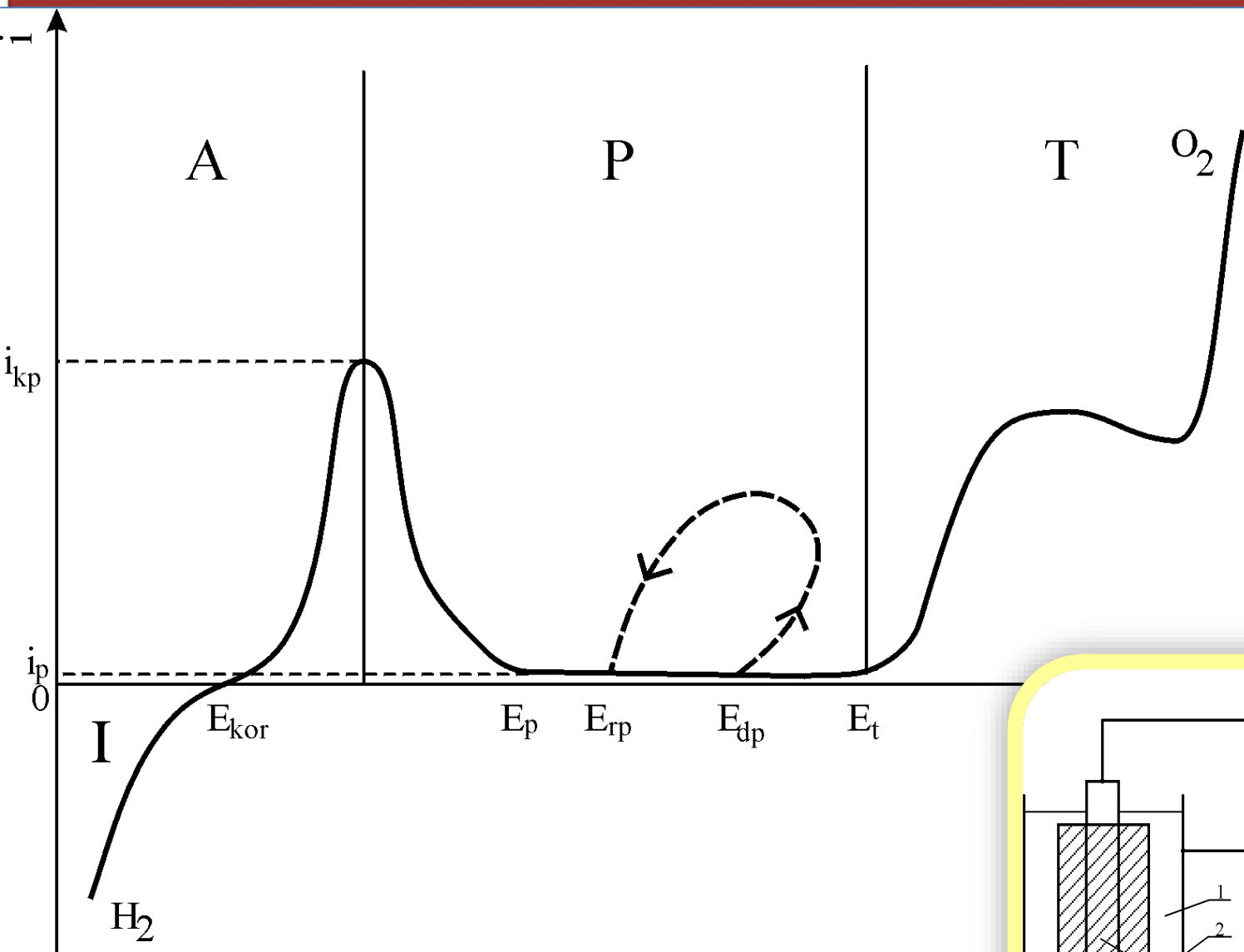
- Z obrázku je zrejmá veľmi vysoká stabilita  $\text{TiO}_2$ , najvyššiu rozpustnosť vykazuje  $\text{V}_2\text{O}_5$ .
- Prvky Ni, Co a V sú známe ako toxické kovy pri koncentráciách vyšších ako  $10^{-5}$  (V), resp.  $10^{-4}$  (Co a Ni) molárnych percent.
- Pri koncentrácii nižšej alebo rovnjej hodnote  $10^{-6}$  nie je vitalita tkaniva ovplyvnená

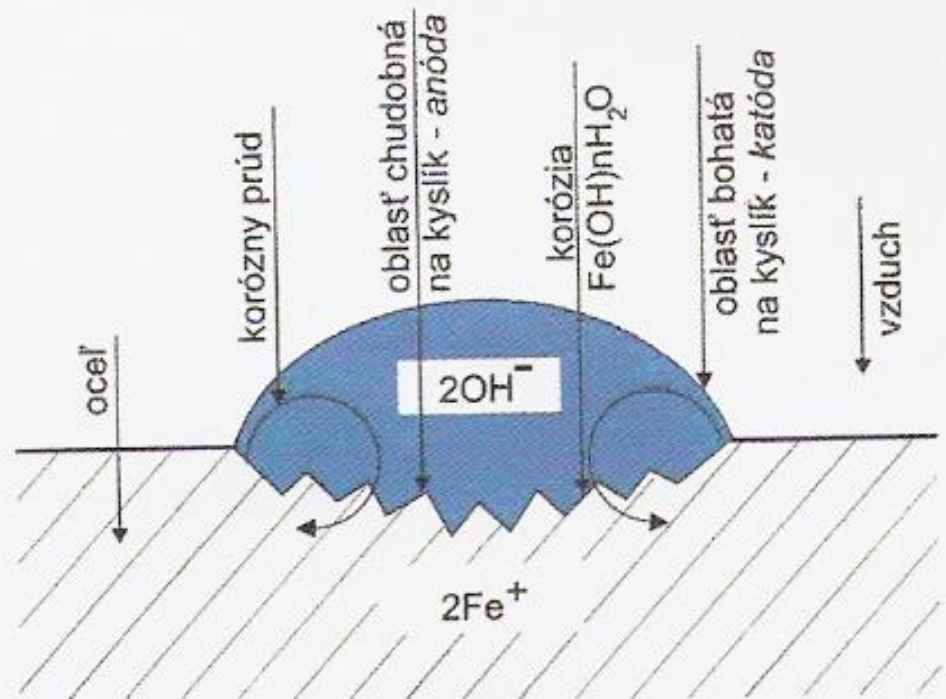
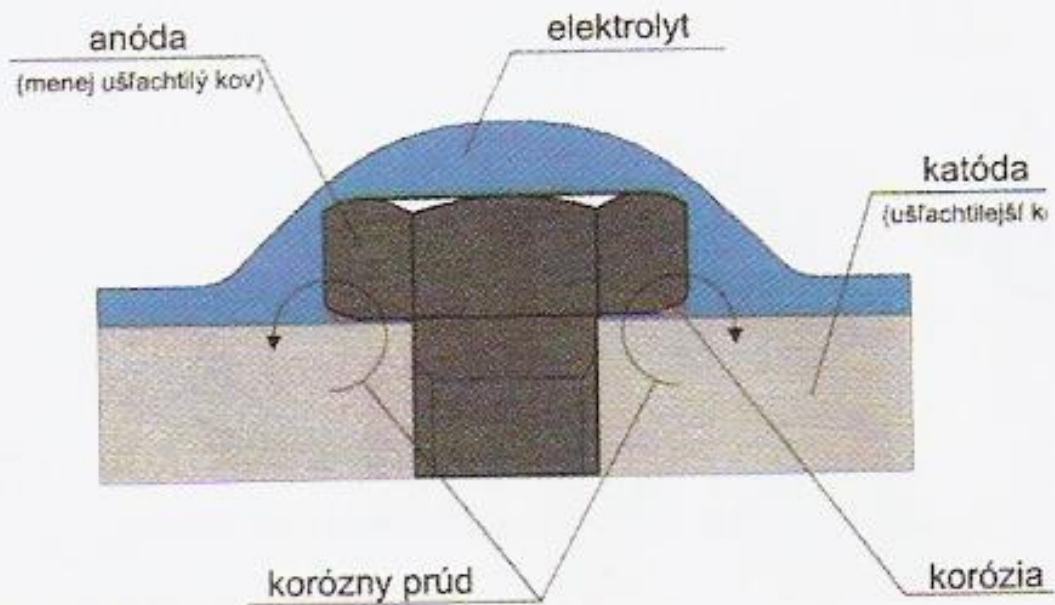


# Korózne charakteristiky kovových materiálov

- Pri implantácii kovových materiálov do biosystému sa uplatňujú komplexne všetky známe korózne procesy a nielen rovnomernú koróziu.
- Podmienky napadnutia a stav korózneho prostredia (pH) sa navyše mení v priebehu použitia biomateriálov a je nutné pripomenúť, že korózne napadnutie je kombinované so silovými účinkami.

# Polarizačný diagram pasívujúceho sa kovu







# Imunita, aktivita, pasivita

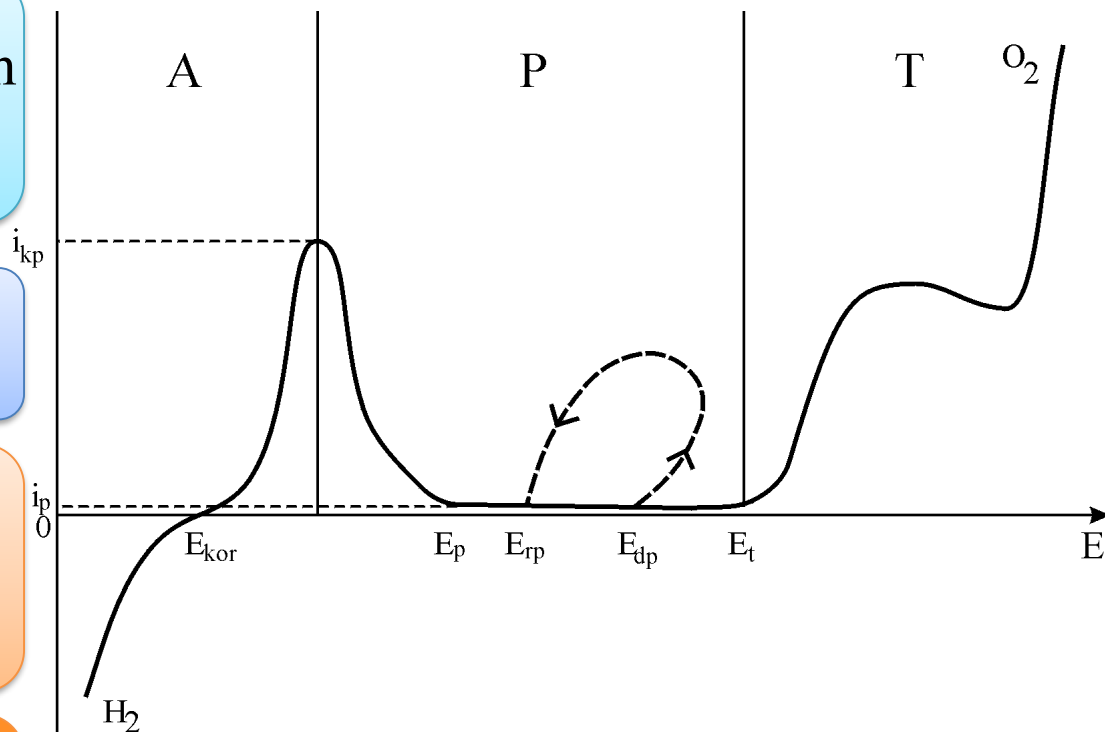
Z hľadiska vzájomnej polohy anodickej a katodickej krivky, polohy potenciálov  $E_{pp}$ ,  $E_t$  a na základe hodnôt prúdových hustôt  $i_p$ ,  $i_{kor}$  a  $i_{kp}$  rozlišujeme 4 prípady:

Kov sa môže v danom prostredí udržať v aktívnom alebo pasívnom stave, ale prechod z jedného do druhého stavu nie je samovoľný

Kov v danom prostredí prechádza samovoľne do pasívneho stavu

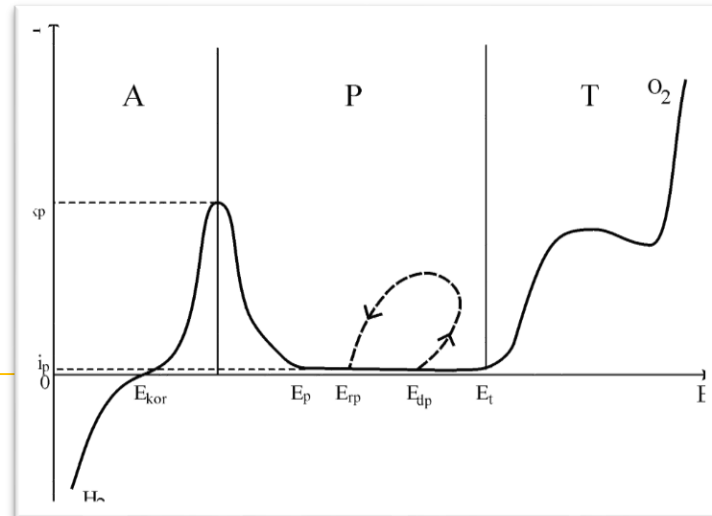
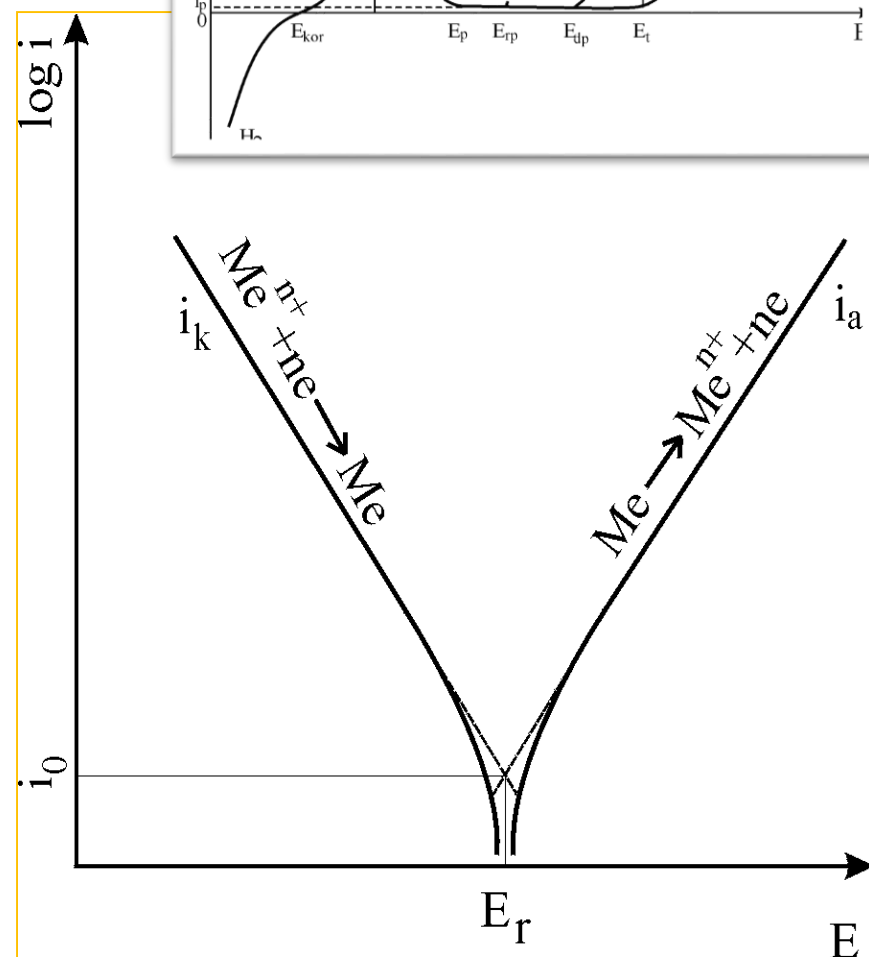
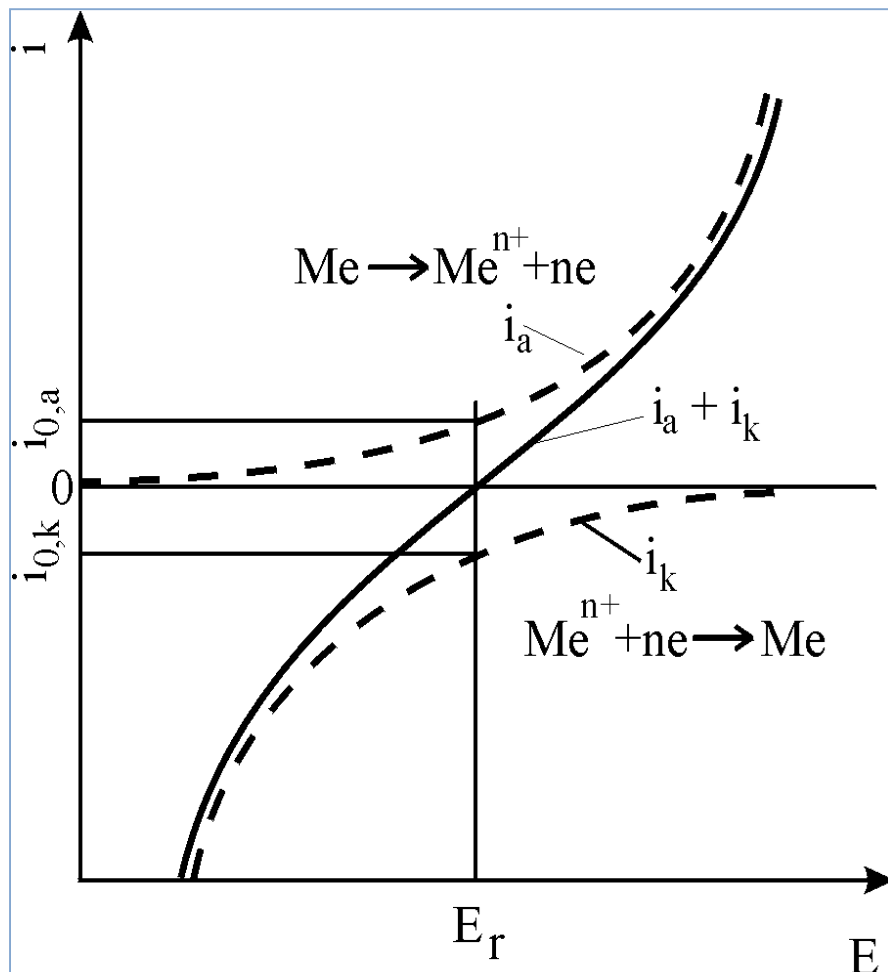
Kov sa nemôže v danom prostredí udržať v pasívnom stave a vždy samovoľne prechádza do stavu aktívneho

Kov sa nemôže v danom prostredí udržať v pasívnom stave a vždy samovoľne prechádza do stavu aktívneho alebo transpasívneho





# Kinetika korózie



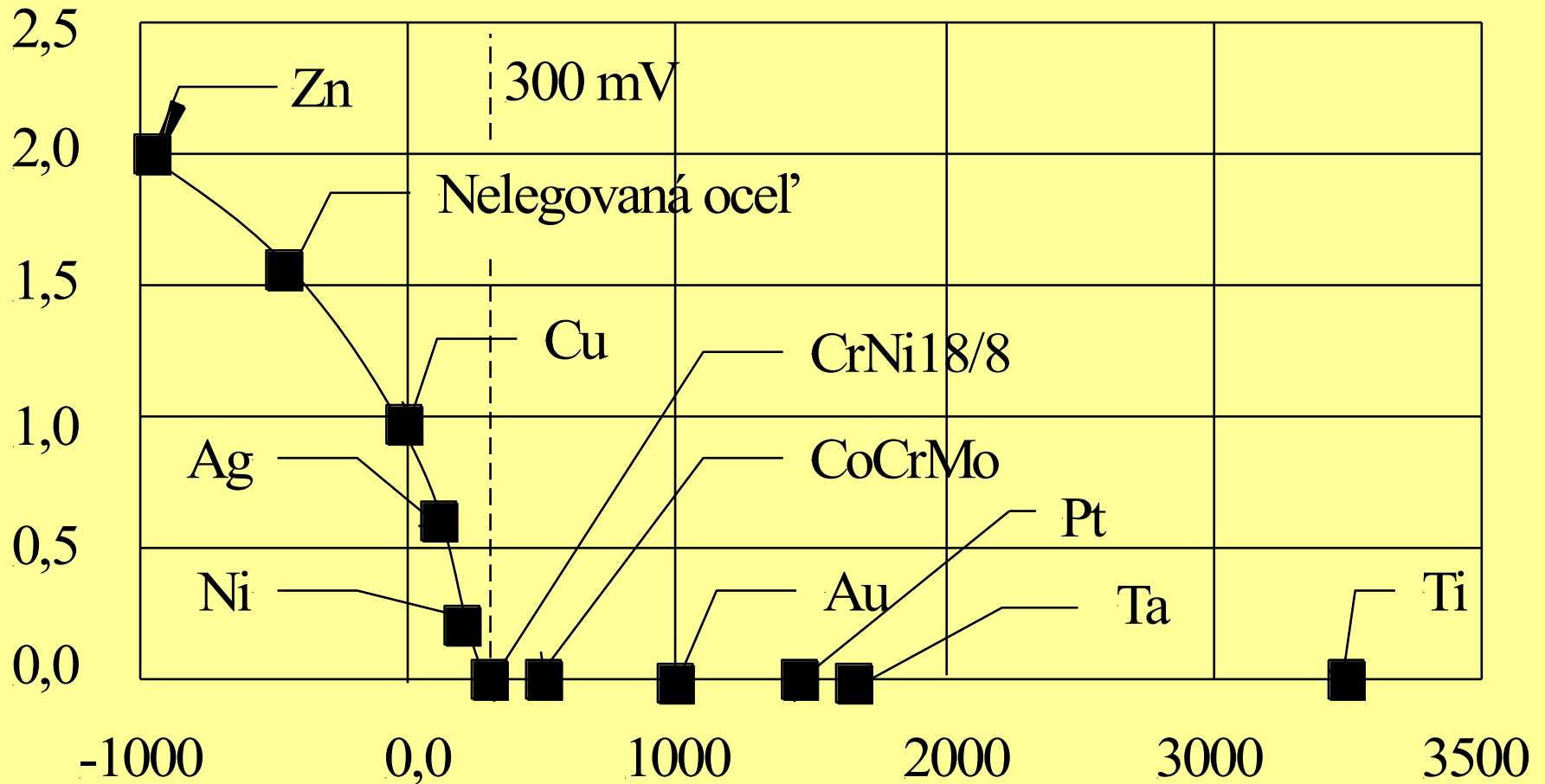
Polarizačné krivky kovu v roztoku vlastných iónov

# Elektrický napäťový rad rozdielnych kovov a zliatin

Na základe meraní polarizačných charakteristík možno vytvoriť poradie napätia (elektrické napätie pri spätnej anodickej polarizácii, alebo elektromotorická sila EMS) pre jednotlivé kovy,

Kov alebo zliatina	EMS [mV]
Ti	3 500
Ta	1 650
Pt	1 450
Au	1 000
CoCrMo zliatina	650
AISI 316L(CrNiMo 18/10)	480
AISI 302 (CrNi 18/8)	300
Ni	200
Ag	110
Chrómová oceľ (Cr17)	75
Chrómová oceľ (Cr13)	40
Cu	-30
Co	-350
Nelegovaná oceľ	-480
Zn	-950
Mg	-1 550

# Závislosť prírastku hmotnosti od EMS pri anodickej spätnej polarizácii



# Vybrané formy korózie

Všeobecná (celková) korózia  
Bodová korózia

Štrbinová korózia  
Medzikryštalická korózia

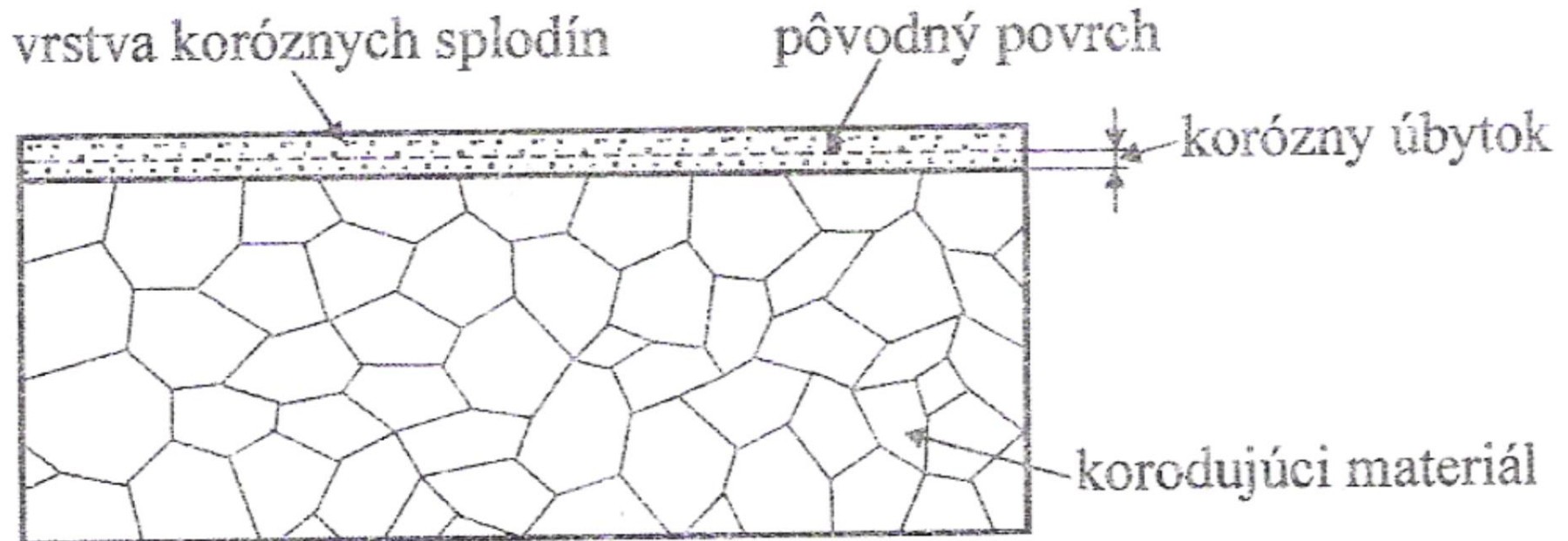
Mikrobiálna korózia  
Korózne praskanie

Korózna únava  
Korózne napadnutie vodíkom

# Všeobecná korózia

- vzniká pri styku kovu s koróznym prostredím na zvlášť aktívnych miestach
- pri veľkej vzájomnej reaktivite oboch zložiek systému a väčšinou pri vzniku **rozpusťných** korózných produktov – v tomto prípade je počet aktívnych miest vysoký
- z uvedeného vyplýva, že napadá kovy, ktoré nie sú v danom prostredí termodynamicky stabilné – **nedokážu sa v danom prostredí pasivovať**
- postup celkovej korózie sa dá vyčísliť hmotnostnými úbytkami meraním pomocou gravimetrických metód
- Napr. nízkolegované a legované ocele vo vode, pôde, atmosfére
- Pasivácia – vznik súvislej vrstvy oxidu na povrchu kovu, ktorá sa tvorí samovoľne, alebo ponorením do koncentrovanej kyseliny – pasivačná vrstva bráni d'álšej oxidácii

# Všeobecná korózia





Príklad všeobecnej korózie

# Bodová a štrbinová korózia

- lokálne formy korózie – napadnutá je iba malá plocha povrchu
- korózia postupuje intenzívne do hĺbky materiálu a jej rýchlosť je po naštartovaní nepredvídateľná
- najčastejšie sa vyskytuje v materiáloch, ktoré sa v danom prostredí pasivujú (**Al, Ni, nehrdzavejúce ocele**)
- najagresívnejšie pôsobia halogenidy, zvlášť chloridy



# Bodová a štrbinová korózia

prebieha v troch štádiách:

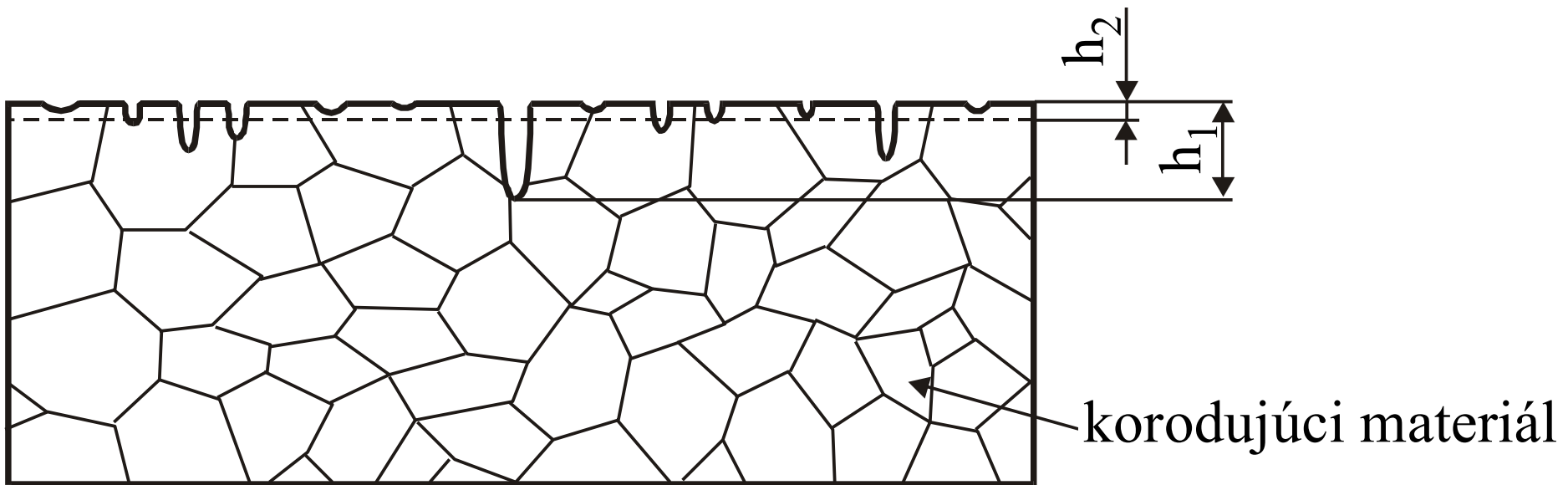
- Iniciácia
- Propagácia
- Terminácia



Ukončenie chemickej reakcie, zánik aktívnych centier, reťazových a katalitických reakcií

Príklad bodovej korózie

# Bodová a štrbinová korózia



súčiniteľ bodovej korózie – pomer hĺbky najhlbšieho bodového napadnutia ku priemernému koróznemu zoslabeniu ( $h_1/h_2$ )

# Bodová a štrbinová korózi

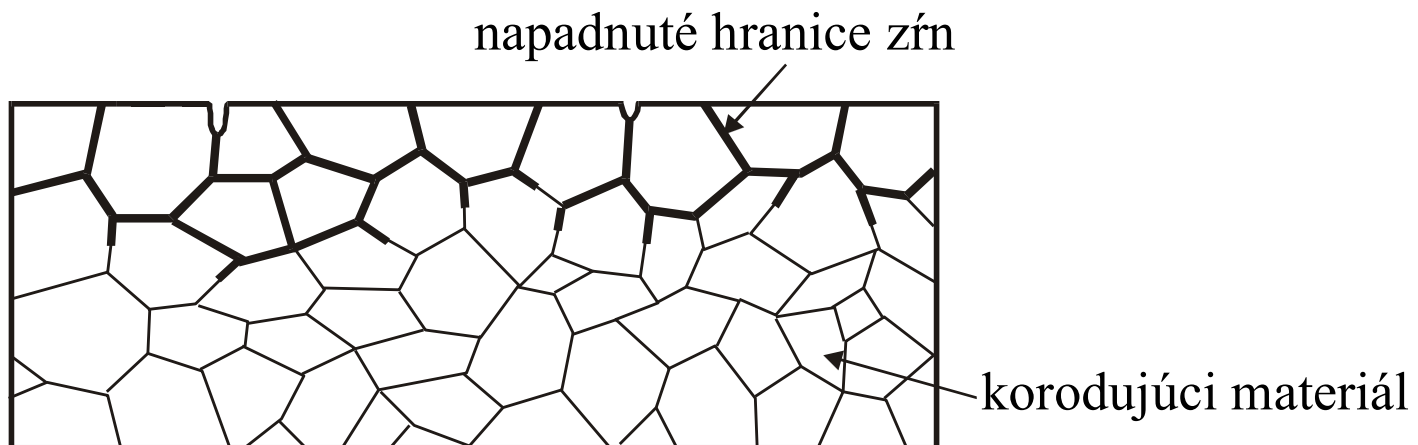
- Bodovej a štrbinovej korózii možno predchádzať:
  - znížením agresivity prostredia
  - ochranným povlakom
  - úpravou prostredia, ktorá zvýši jeho pasivačnú schopnosť, alebo zníži rýchlosť korózie – iba ak ide o uzavretý okruh
  - voľbou materiálu – využitím materiálu s vyššou koróznou odolnosťou v danom prostredí
  - konštrukčným riešením – v prípade štrbinovej korózie

# Medzikryštalická korózia

- jedna z najnebezpečnejších foriem korózie, vo väčšine prípadov prebieha bez zjavných známk na povrchu materiálu
- poškodenie prebieha po hraniciach zŕn výrazne do hĺbky materiálu, čím výrazne znižuje mechanické vlastnosti materiálu – pevnosť a húževnatosť
- vyskytuje sa hlavne v zliatinách, v ktorých sa starnutím, nesprávnym tepelným spracovaním, alebo iným tepelným ovplyvnením (napr. zváraním) vylučujú segregáty a precipitáty – zvýraznia sa rozdiely medzi vnútrom a hranicou zrna

# Medzikryštalická korózia

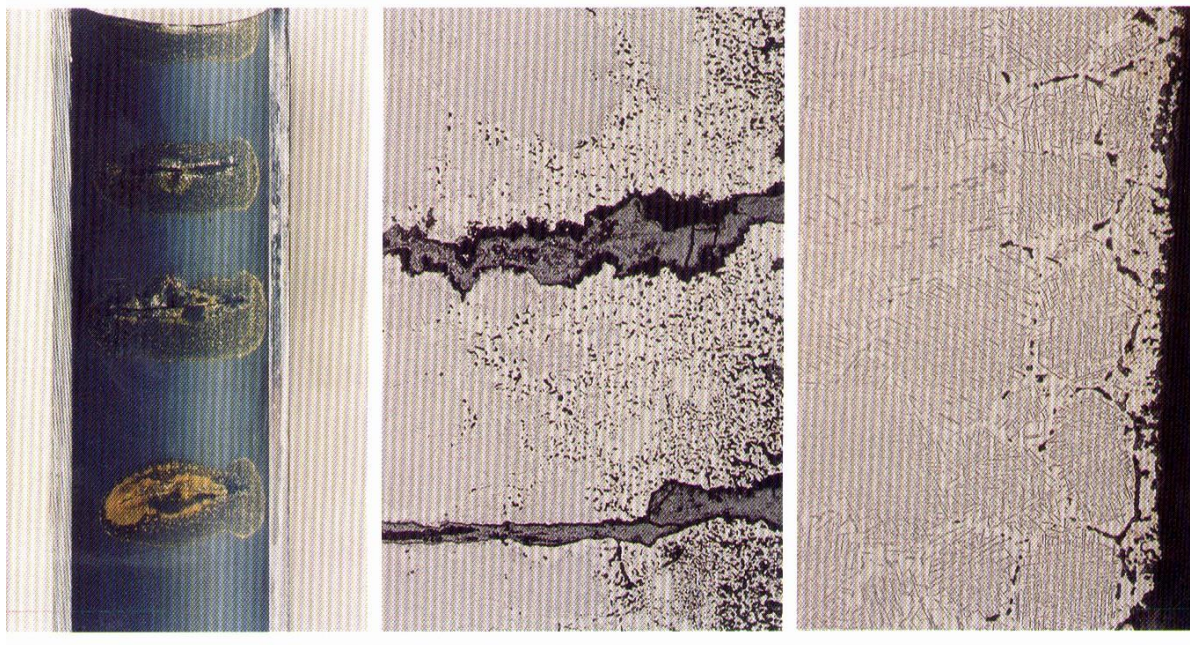
- môžu nastať 2 prípady:
  - precipitát (segregát) je korózne odolnejší ako matrica – bude sa rozpúšťať matrica v okolí hranice zrna
  - precipitát (segregát) je korózne menej odolný ako matrica – bude sa rozpúšťať precipitát
- napádané sú materiály ako nehrdzavejúce ocele, niklové superzliatiny, hliníkové zliatiny a pod.





# Medzikryštalická korózia

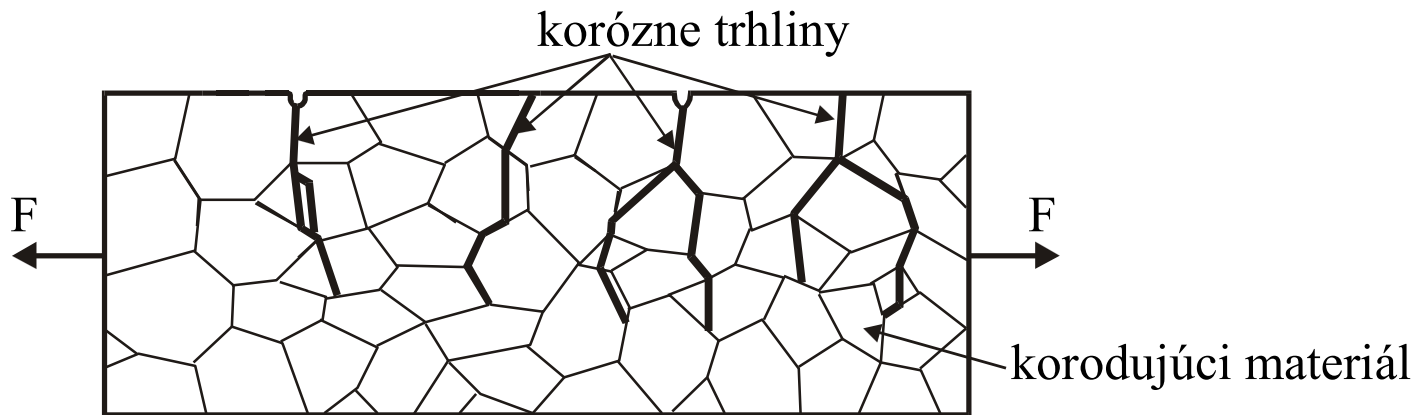
- Obmedziť náchylnosť na medzikryštalovú koróziu je možné:
  - vhodným tepelným spracovaním po zásahu iným ohrevom (napr. po zváraní)
  - správnym legovaním stabilizujúcim chemické zloženie a homogenitu materiálu (napr. Ti v nehrdzavejúcich oceliach)
  - vhodnou voľbou materiálu



Rúra prehrievača v reaktore – nehrdzavejúca oceľ

# Korózne praskanie

- vzniká za súčasného pôsobenia korózneho prostredia a mechanického napätia
- musia byť splnené podmienky
  - korózne prostredie,
  - materiál náchylný na praskanie,
  - prítomnosť zložky ťahového napätia.
- korózne napadnutie je intenzívnejšie ako by zodpovedalo súčtu poškodení spôsobených zvlášť koróziou a zvlášť mechanickým namáhaním
- šírenie trhlín môže byť interkryštalické, transkryštalické alebo zmiešané



# Korózne praskanie

niektoré kombinácie materiálov a prostredí, v ktorých dochádza ku koróznemu praskaniu

Al-Mg, Al-Cu-Mg, Al-Mg-Zn	morská voda
Cu-Al, Cu-Zn-Ni, Cu-Sn	amoniak
uhlíkové ocele	horúce roztoky dusičnanov, uhličitanov a hydroxidov
vysokopevné ocele	vodné roztoky s H <sub>2</sub> S
austenitické antikorózne ocele	horúce koncentrované chloridové roztoky, chloridmi znečistené pary
Titán a jeho zliatiny	10 % HCl
Nikel a jeho zliatiny	roztoky NaOH a KOH pri 130°C



# Korózne praskanie

predísť koróznemu praskaniu možno:

- správnym výberom materiálu vzhľadom na pracovné prostredie
- elektrochemickou ochranou
- využitím pasívneho stavu povrchu
- ochranou povlakmi
- znížením agresivity prostredia



AISI 316,  
prostredie chloridov

# Korózna únava

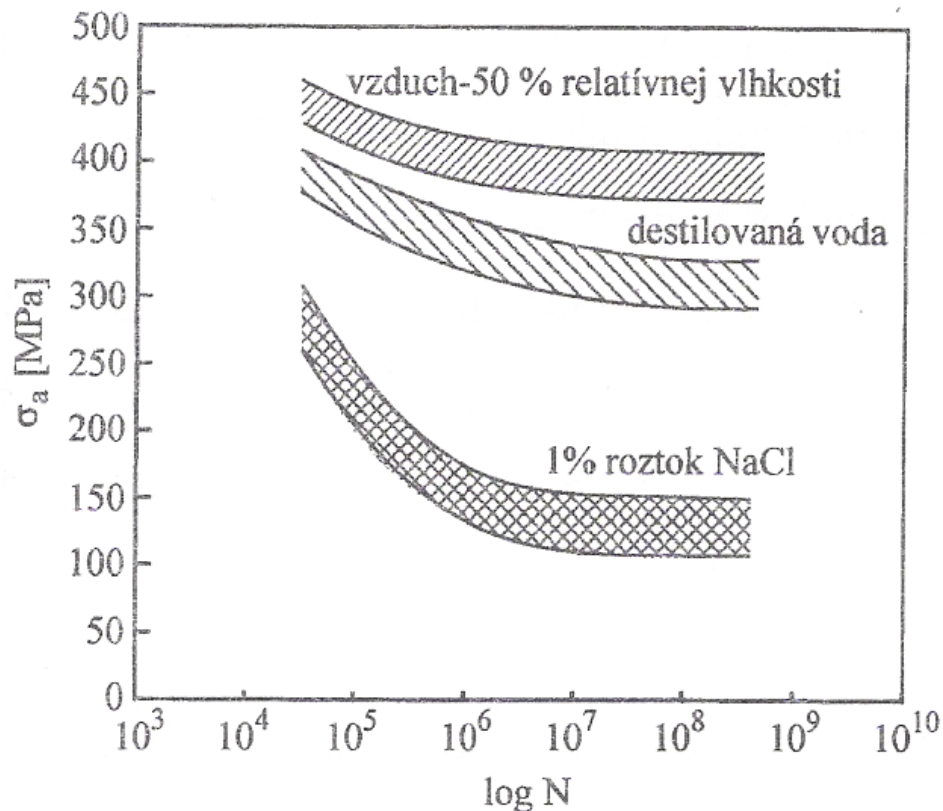
- Vzniká pri namáhaní premenlivým napätím v koróznom prostredí
- korózne prostredie má najväčší vplyv pri frekvenciách namáhania nižších ako 5 Hz
- lomy spôsobene koróznou únavou majú na povrchu veľa ohnísk,
- priebeh môže byť transkryštalický aj interkryštalický

# Korózne praskanie

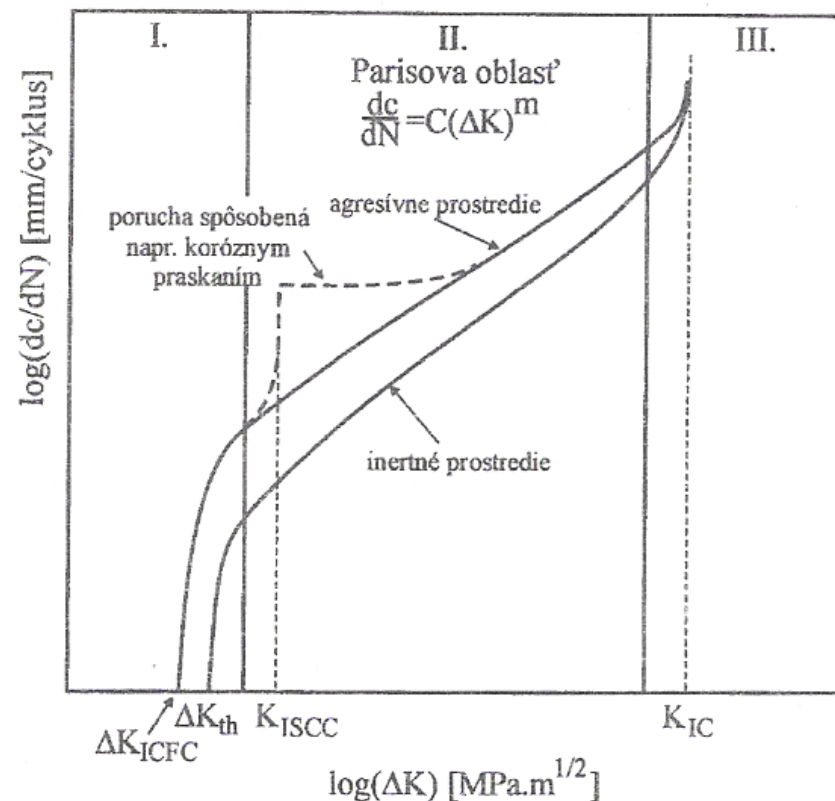
vznik a priebeh koróznej únavy sú určujúce tieto faktory:

- Veľkosť intenzity napätia
- Frekvencia namáhania
- Asymetria namáhania
- Elektródový potenciál kovu v danom prostredí
- Zloženie kovu alebo zliatiny

# Korózne praskanie



Krivky korózneho únavy ocele s 13 % Cr v rôznych prostrediach



Rýchlosť šírenia korózneho únavového trhliny ako funkcia súčiniteľa intenzity napätia

# Korózne praskanie

Zvýšiť odolnosť materiálu voči koróznej únave môžeme:

- vhodnou úpravou povrchu
- kvalitnými ochrannými vrstvami
- elektrochemickou ochranou
- znížením agresivity prostredia
- výberom vhodného materiálu pre dané prostredie

# Korózia vodíkom H<sub>2</sub>

# Pri fyzikálnom účinku ide o mechanický účinok molekúl vodíka vzniknutých rekombináciou protónov vo vnútri kovu podľa reakcie



- Hovoríme o vodíkovej krehkosti a prejavuje sa znížením plasticity ocele.
- Vzrast tlaku vodíka vedie k deformáciám okolia rekombinácie a k vytváraniu vodíkových vložiek.
- Ak sa nachádza pod povrchom ocele, vytvárajú sa na povrchu pľuzgiere
- Molekulárny vodík difunduje veľmi ťažko, takže ***vodíková krehkosť sa nedá dokonale odstrániť ani žíhaním ocele***

# Reakcia vodíka s uhlíkom v oceli

- Pri reakcii aktívneho vodíka s uhlíkom vznikajú uhl'ovodíky, najmä **metán**
- Vysoké napätia vyvolané produktmi tejto reakcie vyvolávajú spolu s aplikovaným napätím trhliny a dutiny v oceli.
- tlakový vodík vyvoláva povrchové aj vnútorné **oduhličenie**, ktoré postupuje po hraniciach zrn
- vedie k významnému **zníženiu** ťažnosti, pevnosti, kontrakcie a rázovej húževnatosti
- Tomuto efektu hovoríme **vodíková korózia**



# Vodíková korózia

prebieha podľa reakcie:



# Účinok metánu

- Plynný metán **nie je schopný** difundovať a sústreďuje sa na miestach rozpadajúceho sa perlitu, prípadne na hraniciach zŕn.
- Svojím tlakom vytvára vysoké napätia a trhliny, ktoré sa niekedy rozširujú do pľuzgierov
- Takto napadnutá oceľ je krehká, stráca pevnosť a ťažnosť.

# Účinok metánu

- K vážnemu poškodeniu ocelí môže dôjsť v stave, keď **oduhličenie nie je ešte metalograficky zistiteľné**, ale napriek tomu vzniklo dostatočné množstvo metánu, ktorý vyvolá lokálnu deformáciu ocele.
- Pri mechanickom namáhaní napadnutá oceľ náhle praská

# Indukčná perióda

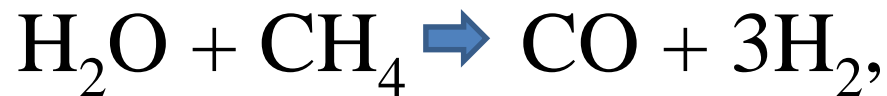
- K vodíkovej korózii nedochádza ihneď po vystavení ocele plynnému vodíku, ale až po určitej dobe - *indukčnej perióde*

Dĺžka tejto indukčnej periódy závisí od:

- teploty
- tlaku vodíka
- chemického zloženia
- štruktúry ocele

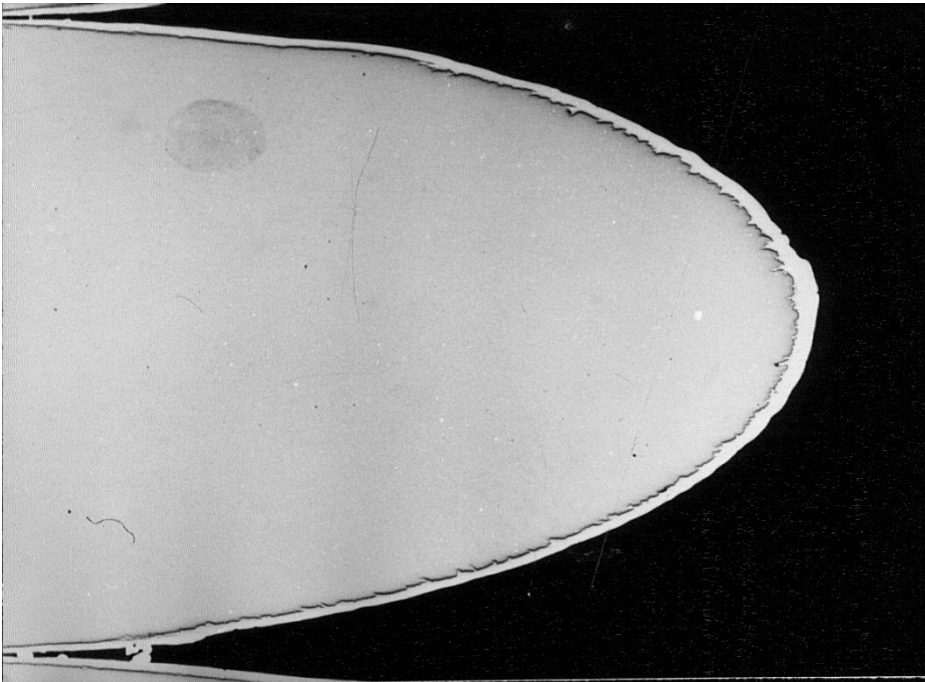
# Indukčná perióda

- vysvetľuje sa tým, že pred reakciou vodíka s uhlíkom prebehne reakcia vodíka s oxidmi prítomnými na hraniciach zŕn ocele
- redukciou oxidov vzniká vodná para, ktorá, je schopná reagovať s metánom podľa vzťahu

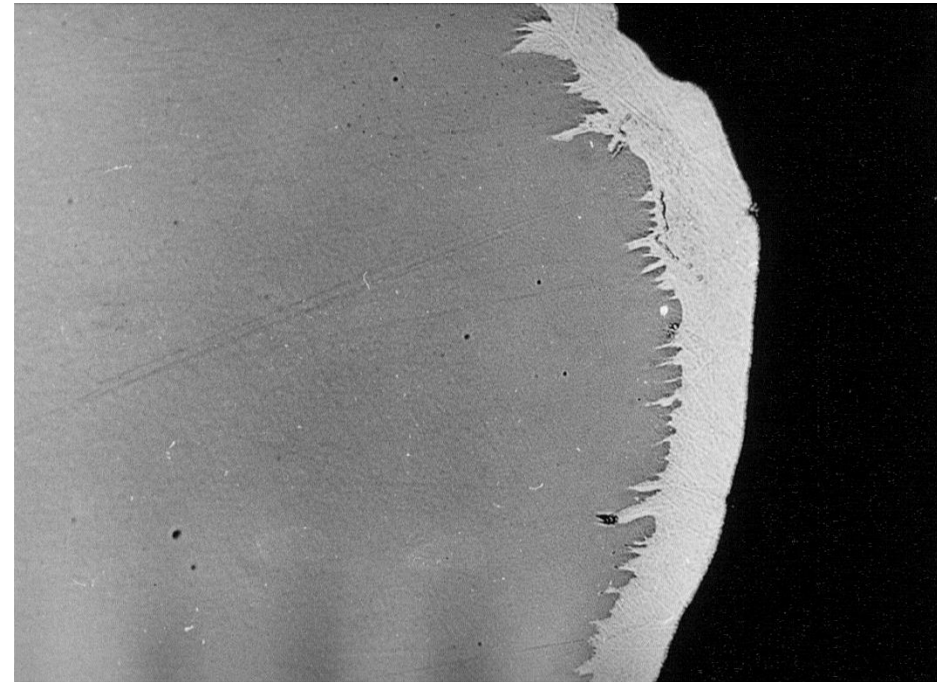


- oxid uhoľnatý sa nehromadí, a nespôsobuje krehnutie ako metán, pretože je schopný dostatočne rýchlo difundovať cez štruktúru ocele

# Korózia vodíkom vyvolaná galvanickým nanášaním Zn ochrannej vrstvy



zv. 100 x



zv. 400 x

*Vrstva galvanicky naneseného zinku,*

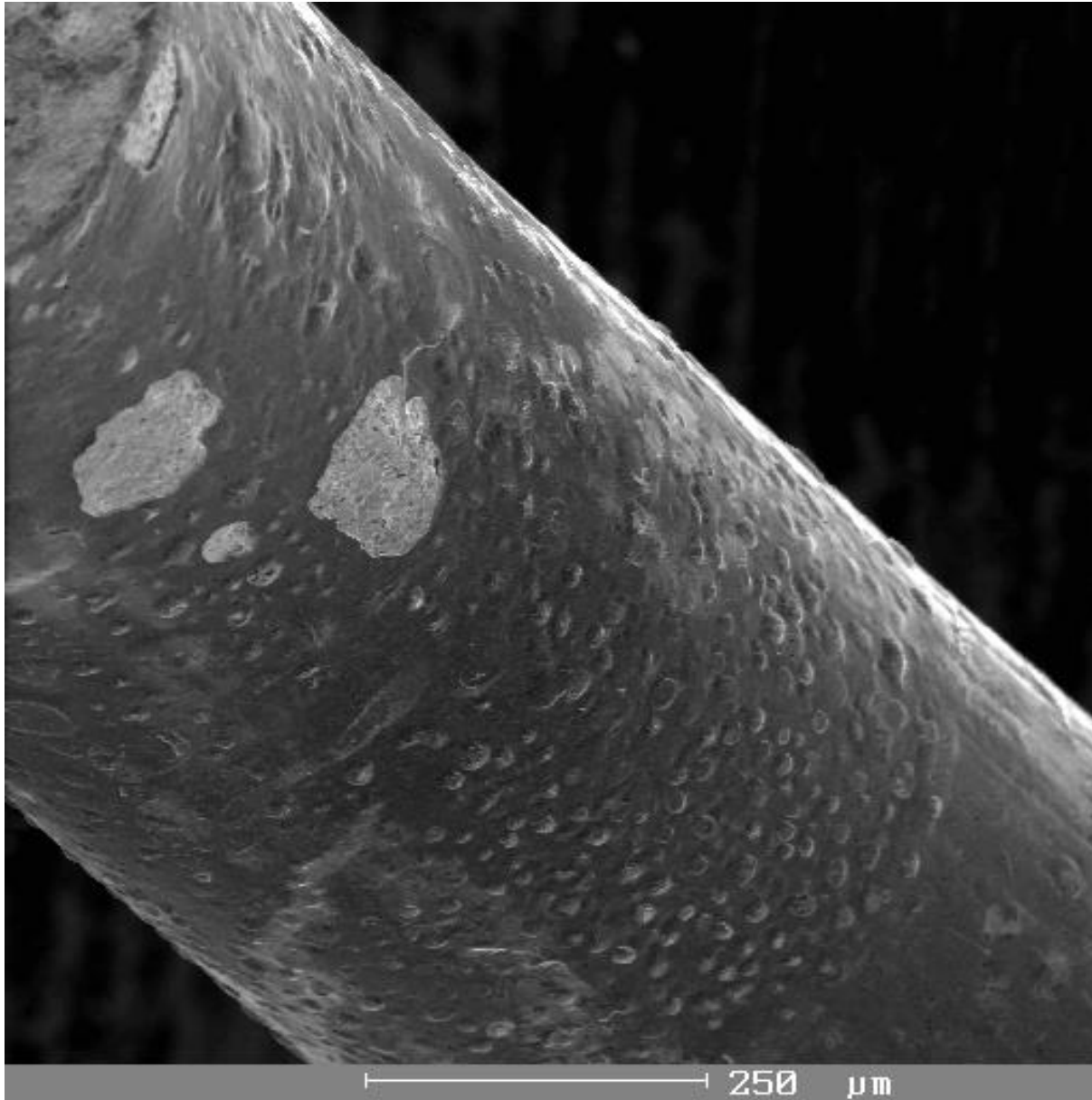


# Zviditeľnenie trhlín

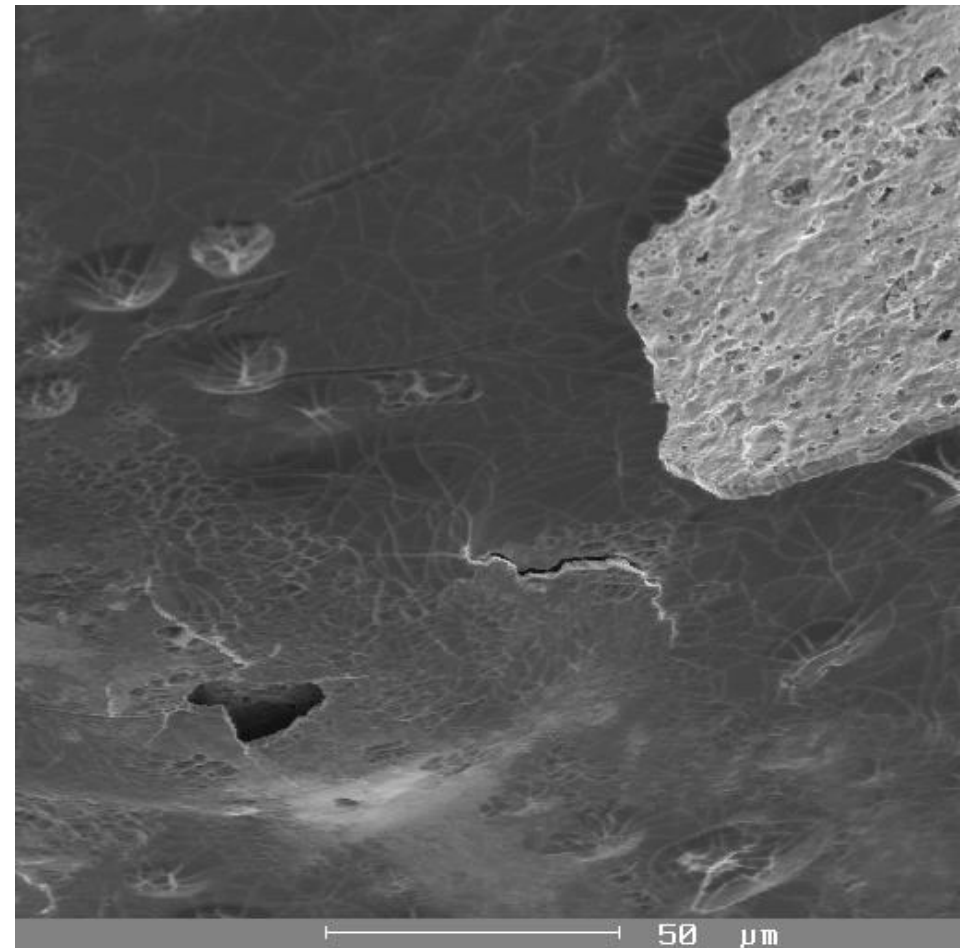
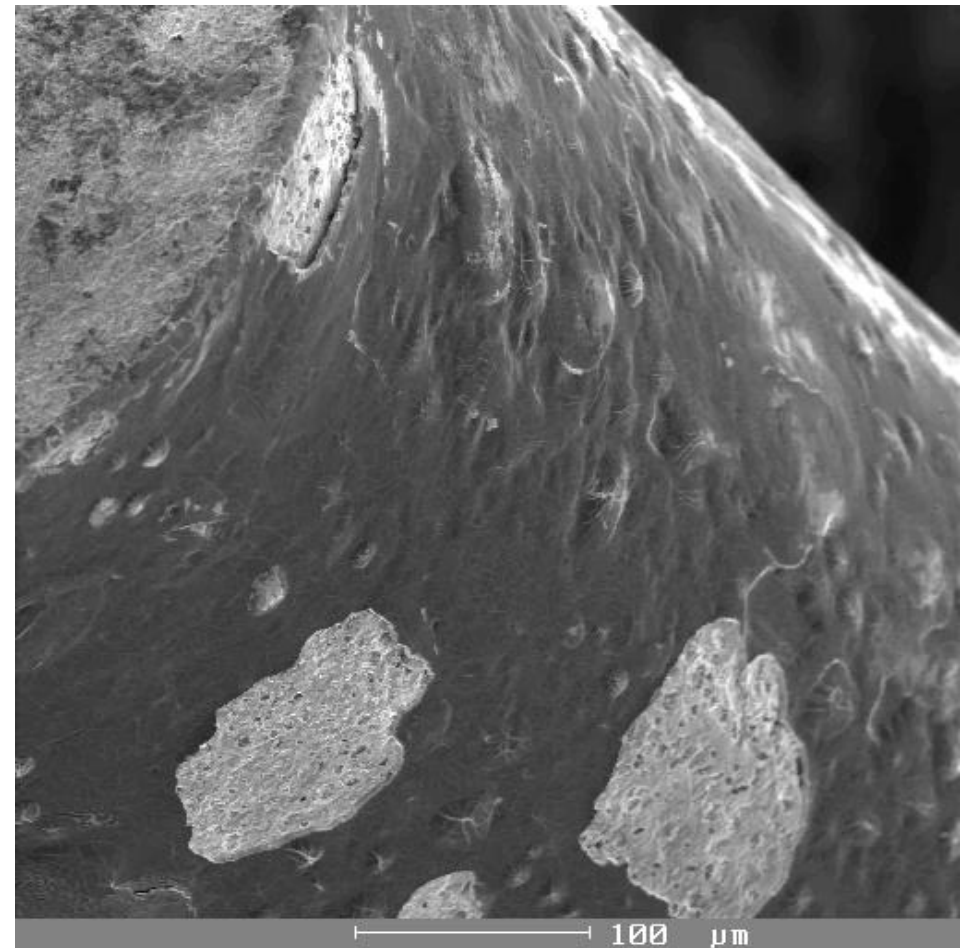


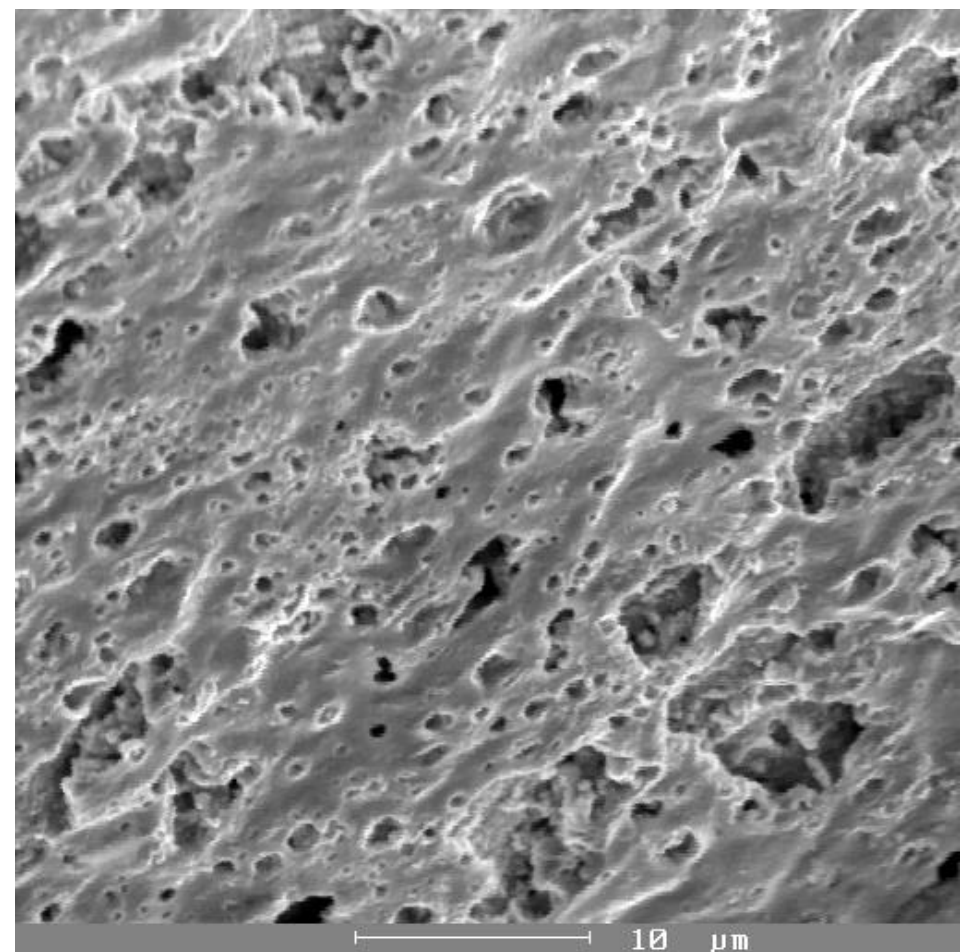
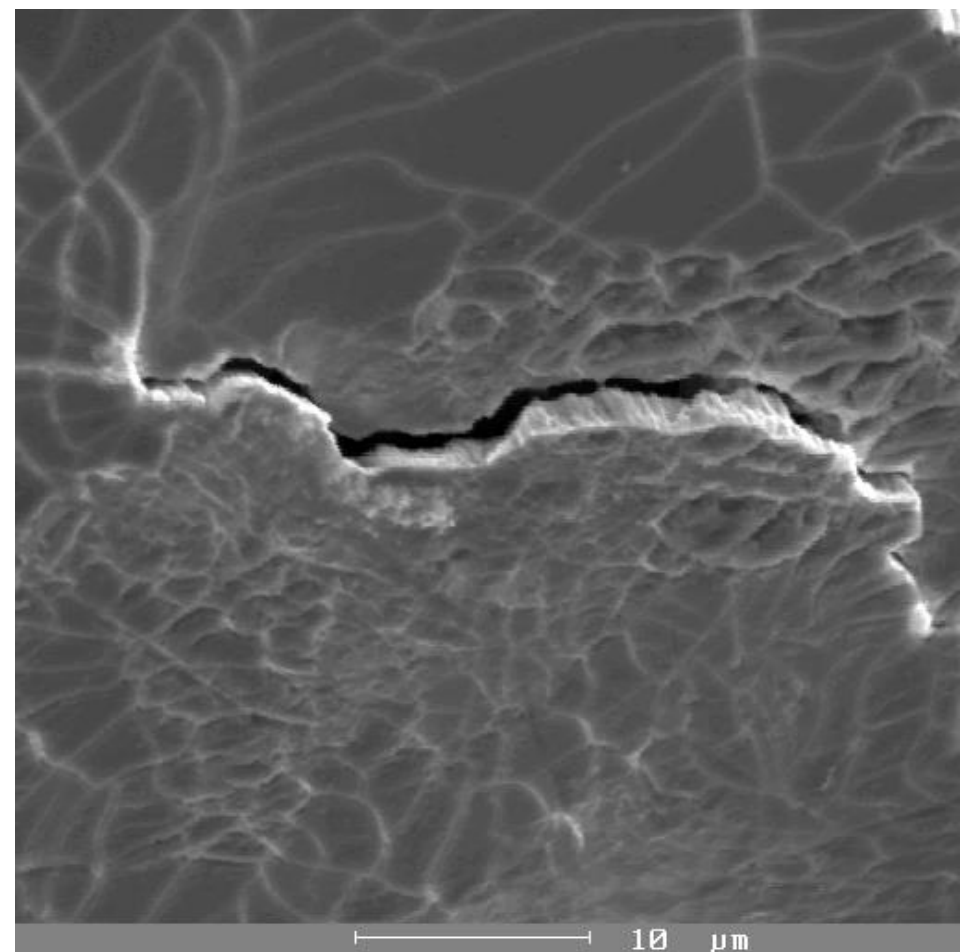
*okraj drôtu, lept. 0,5% NITAL, zv. 400x x*

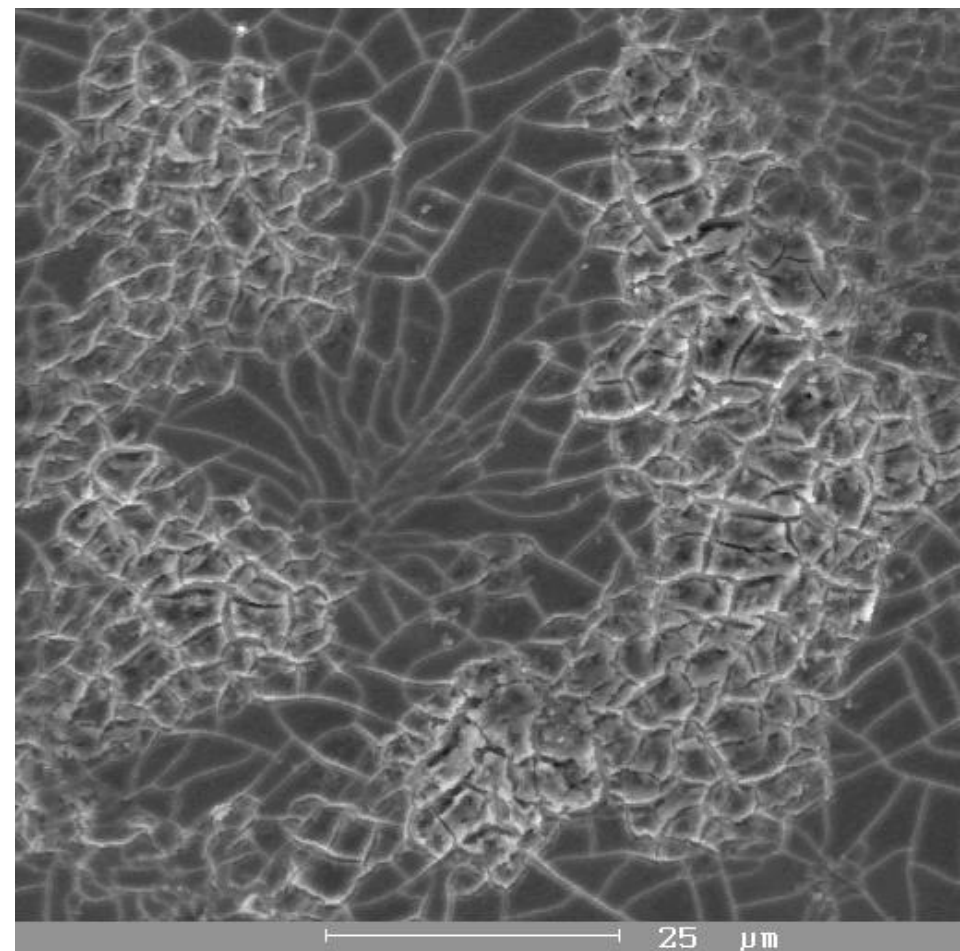
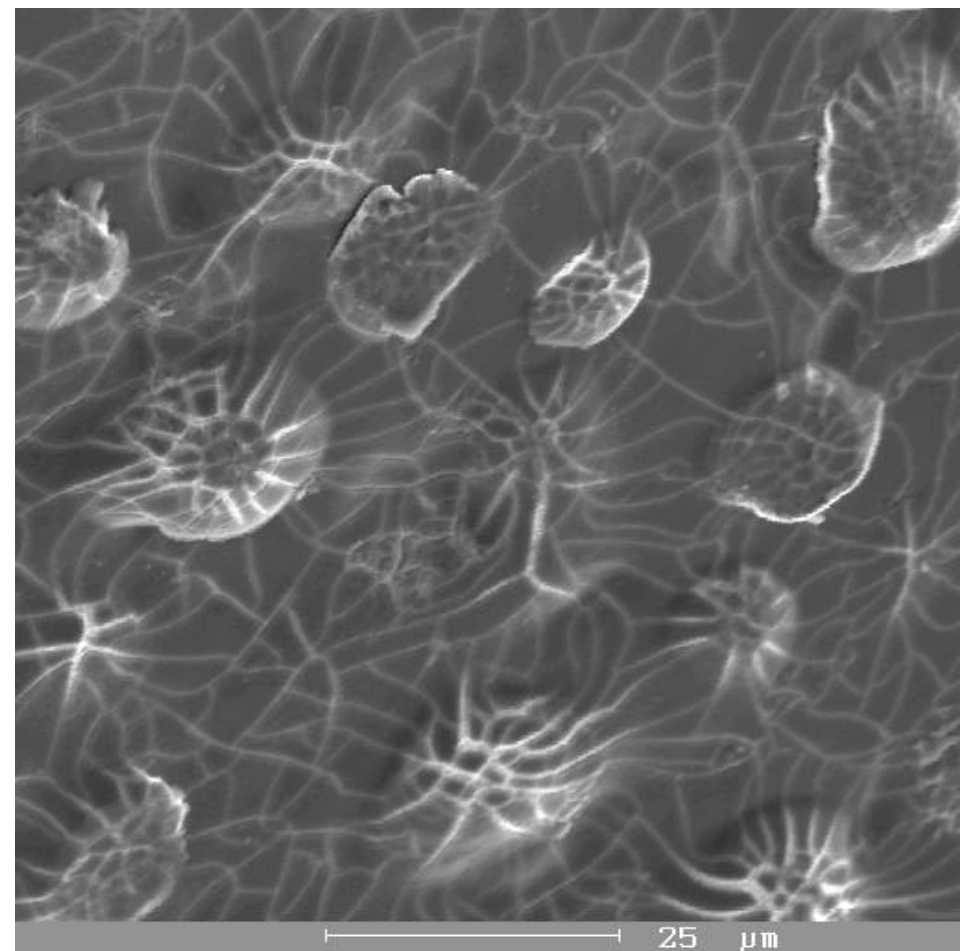
# Odlupovanie zinkovej vrstvy

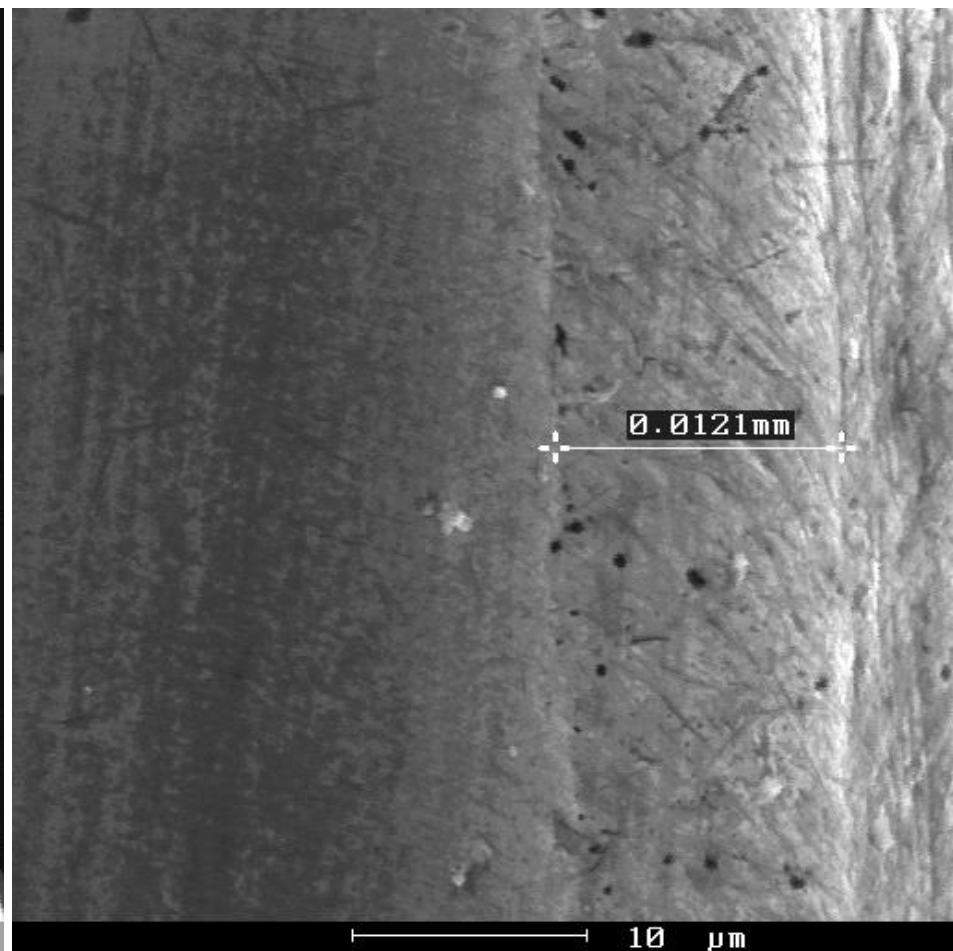
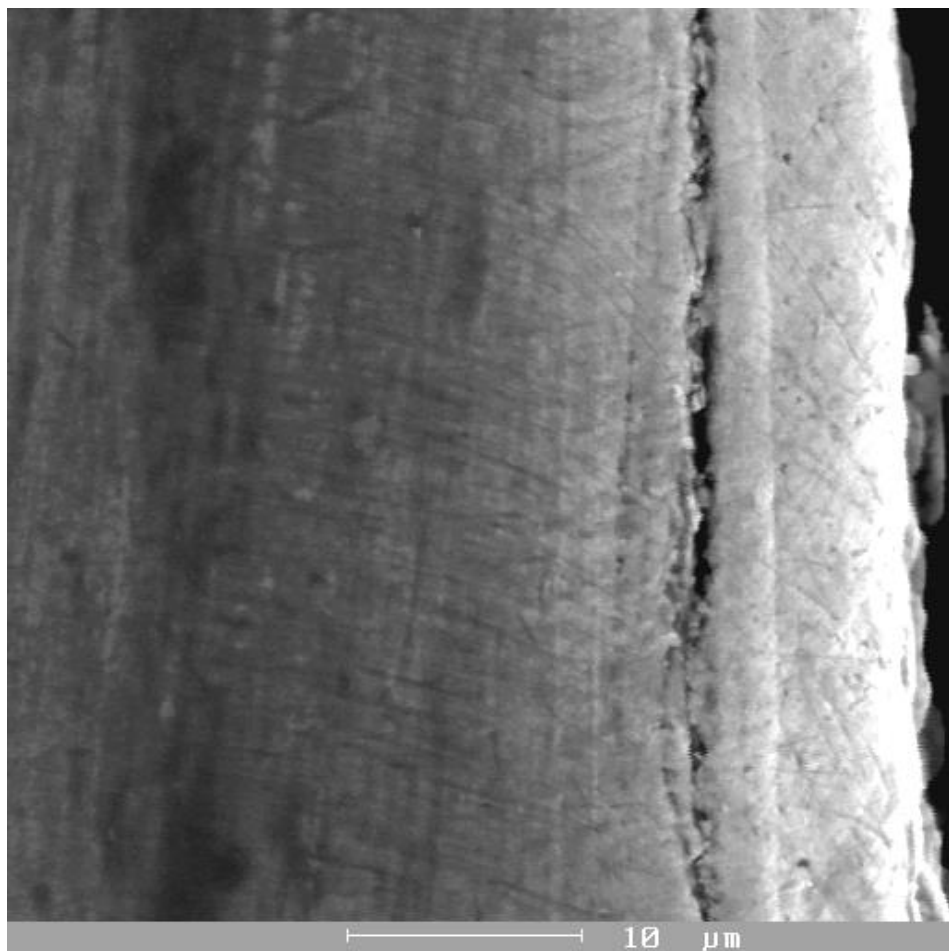






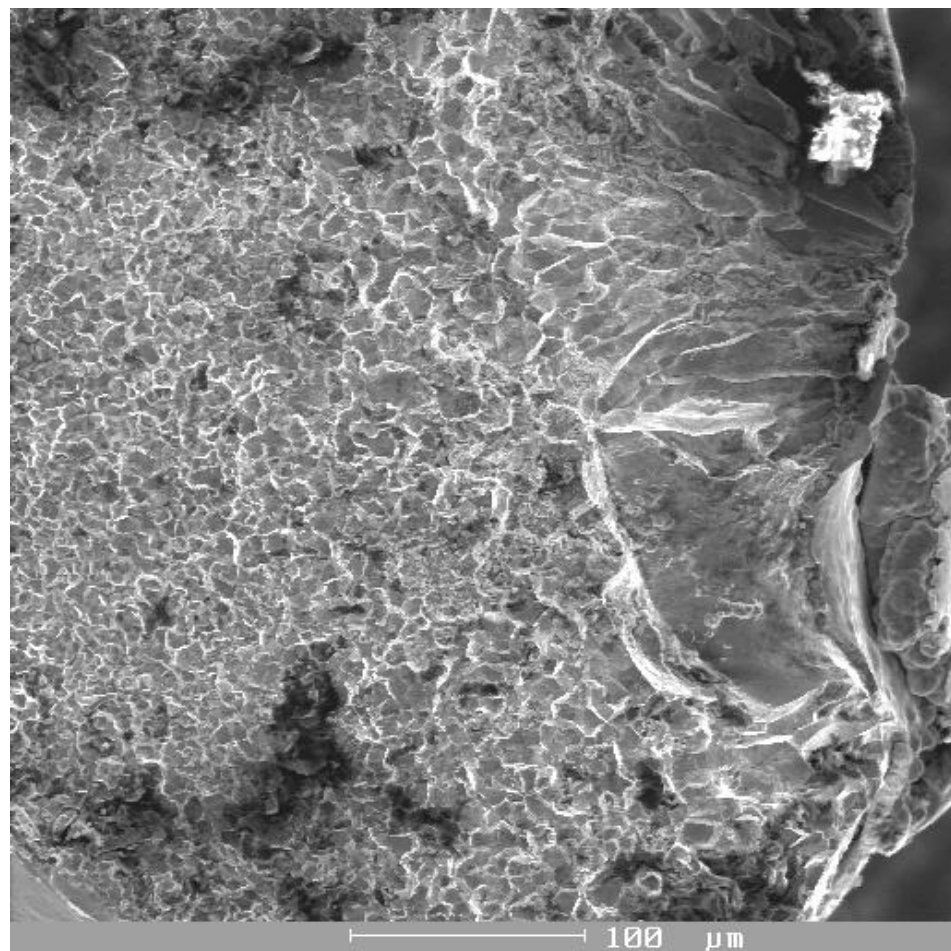


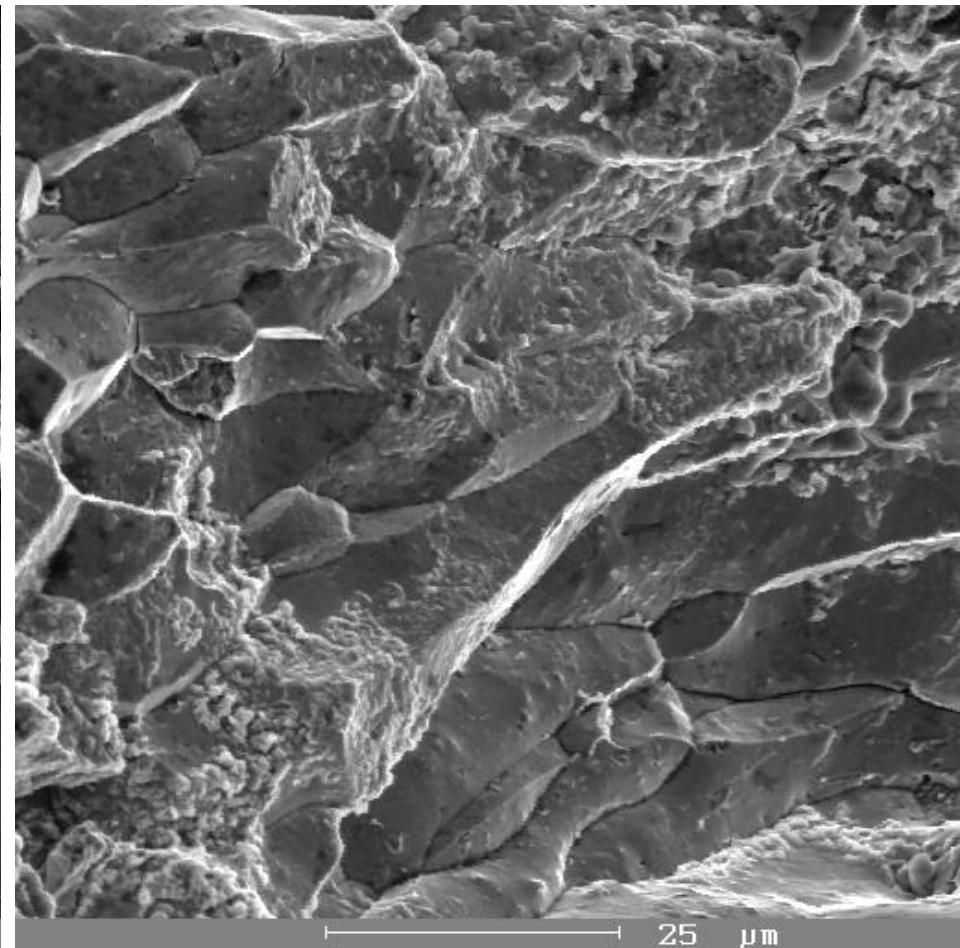
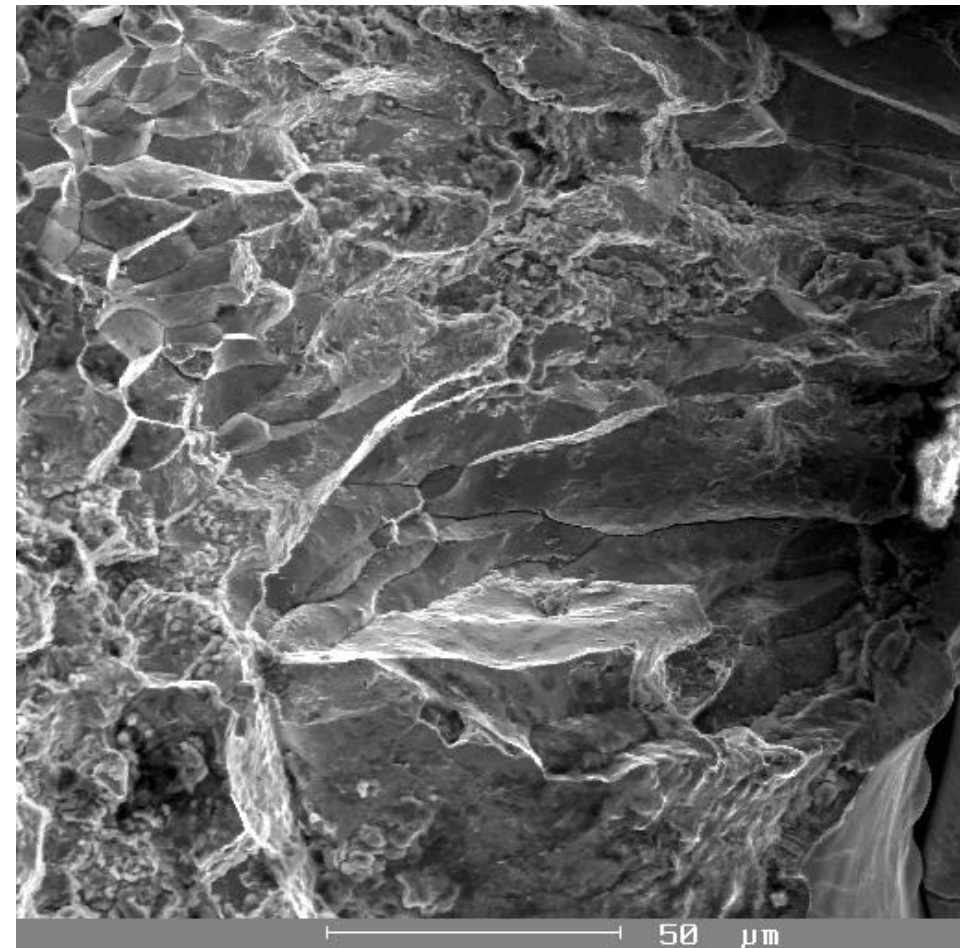


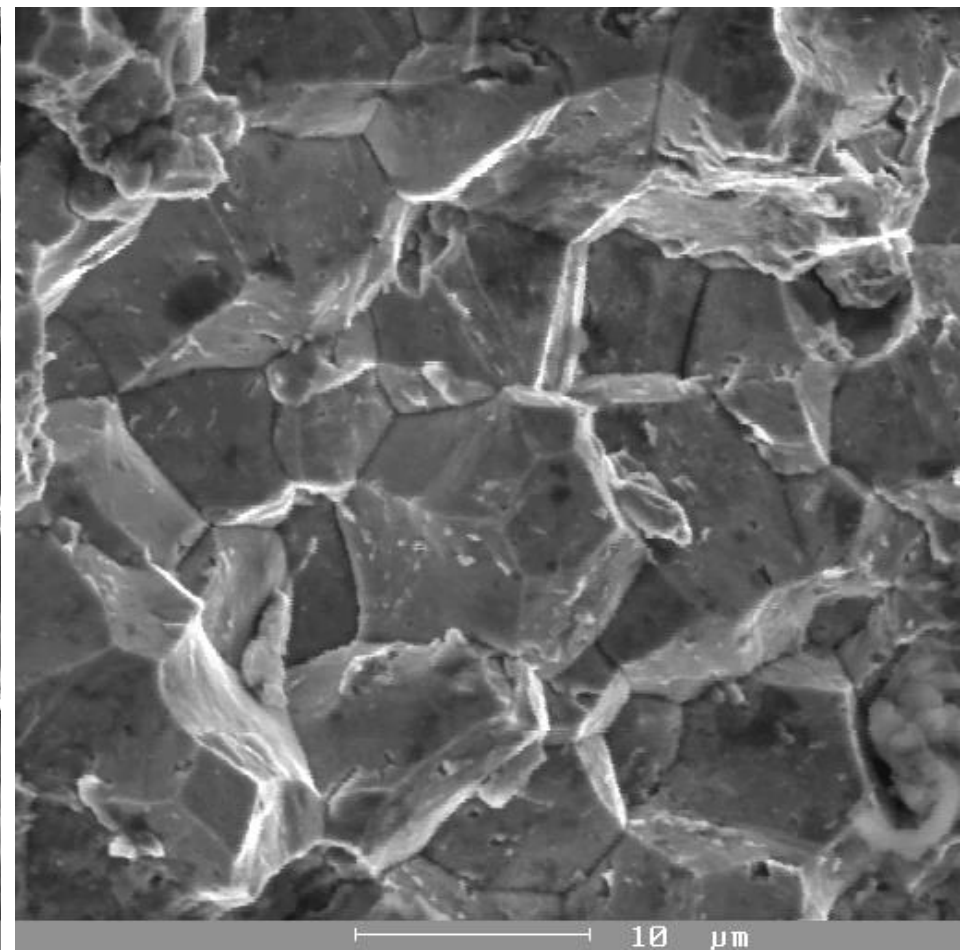
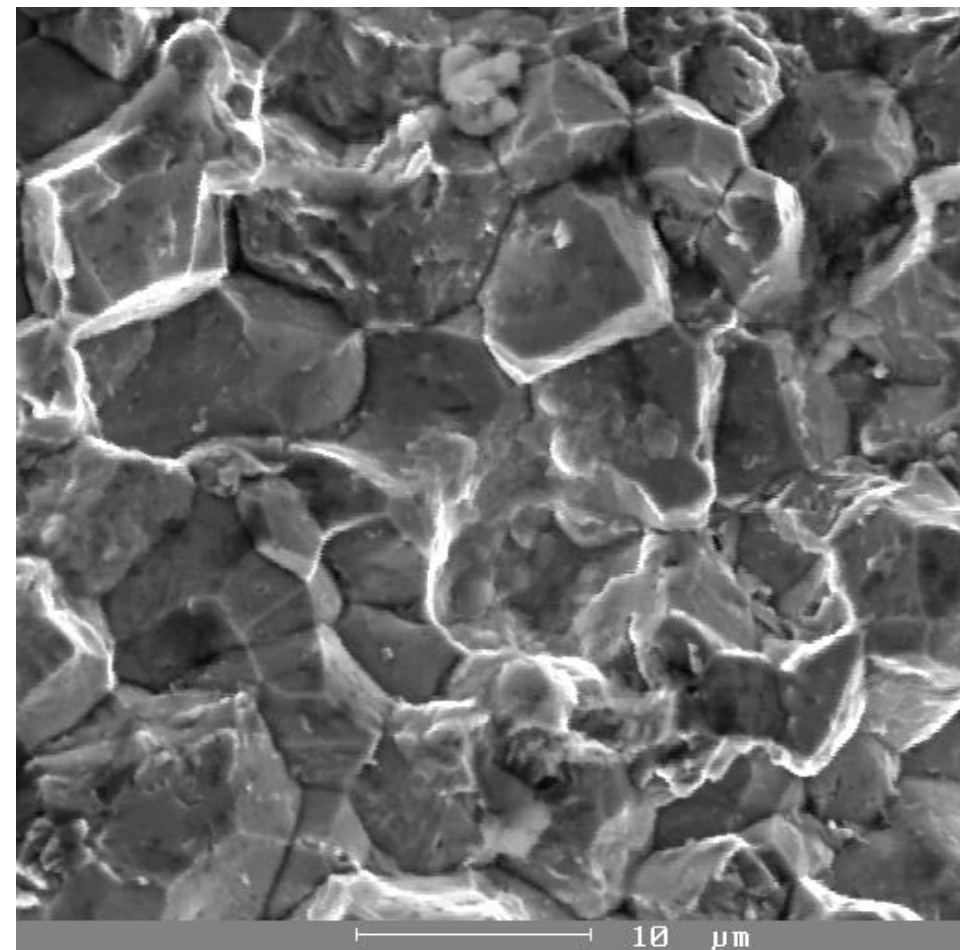




# Fraktografické hodnotenie









Svet je krásny aj  
bez korózie



Ďakujem za pozornosť